



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

WIDENER LIBRARY



HX H6ZK %



Sci 1285.60

11  
1901



**Harvard College Library**

FROM THE REQUEST OF

MRS. ANNE E. P. SEVER,

OF BOSTON,

WIDOW OF COL. JAMES WARREN SEVER,

(Class of 1817).

10 Sept. 1900 - 18 Sept. 1901.

SCIENCE CENTER LIBRARY











$$\frac{1893}{\pi}$$



# **Jahresbericht**

über die Fortschritte der

# **C H E M I E**

---

**B e r i c h t**

über die

**Fortschritte der Chemie und verwandter Theile  
anderer Wissenschaften**

**Für 1893**

---

**Braunschweig**  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn  
1901

**Jahresbericht**  
über die Fortschritte der  
**C H E M I E**  
und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Bodländer**

**Für 1893**

**Zweiter Theil**

Organische Chemie von „Aromatische Reihe“ bis Schluss, analytische Chemie  
der anorganischen und organischen Stoffe, Register

---

**Braunschweig**  
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1901

944 28  
2

Sci 1285-60

Seit find

---

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen,  
vorbehalten

---



# Jahresbericht

über die Fortschritte der

# C H E M I E

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Bodländer**

**Für 1893**

---

**F ü n f t e s H e f t**

(Ausgegeben August 1900)

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1900

## **A n k ü n d i g u n g .**

---

Nachdem Herr Regierungsrath Professor Dr. K. von Buchka die Redaction des

### **Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie**

niedergelegt hat, hat der mitunterzeichnete Prof. Dr. G. Bodländer Mitte 1899 die Herausgabe der Jahrgänge 1893 und 1897 und Ende 1899 des Jahrgangs 1896 übernommen.

Für alle drei Jahrgänge war ein grosser Theil des Materials schon von der früheren Redaction gesammelt worden. Es ist durch die thatkräftige Hülfe der früheren und einer grösseren Zahl neuer Mitarbeiter gelungen, die Lücken so weit auszufüllen, dass das Erscheinen der vollständigen Jahrgänge 1893, 1896 und 1897 im Laufe des Jahres 1900 in Aussicht gestellt werden darf. Dadurch, dass auch in Zukunft zunächst jährlich 2 bis 3 Jahrgänge erscheinen werden, wird es möglich sein, den normalen Zustand — Erscheinen jeden Jahrgangs in dem auf das Berichtjahr folgenden Jahre — in kurzer Zeit zu erreichen.

Der Herausgeber:

Die Verlagshandlung:

**Prof. Dr. G. Bodländer.**

**Friedrich Vieweg & Sohn.**

Braunschweig, Techn. Hochschule.

*guajacol*. Das *p*-Nitrobenzoyl-eugenol schmilzt bei 80,5° und liefert bei der Reduction das bei 156° schmelzende *p*-Amidobenzoyl-eugenol. Die entsprechenden Acetylverbindungen schmelzen bei 179° bzw. 160 bis 161°. Im Organismus werden diese Amidoverbindungen leicht gespalten. Sd.

J. A. Jesurun<sup>1)</sup> berichtete über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *o*-Benzoësauresulfinid (Saccharin). Er erhielt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Methylalkohol auf *o*-Benzoësauresulfinid nach den Angaben von Brackett<sup>2)</sup> nicht den von diesem beschriebenen Dimethyläther von der Formel  $C_6H_4[-C(OCH_3)_2-, -SO_2-]NH$ , sondern den dem von Fahlberg und Liszt<sup>3)</sup> beschriebenen *o*-Sulfaminbenzoësaure-Aethyläther,  $C_6H_4(-COOC_2H_5, -SO_2NH_2)$ , analogen *o*-Sulfaminbenzoësaure-Methyläther,  $C_6H_4(-COOCH_3, -SO_2NH_2)$ , welcher in dünnen, bei 125 bis 126° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim 28 stündigen Erhitzen von *o*-Benzoësauresulfinid (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) im geschlossenen Rohre auf 70 bis 75° erhielt er *o*-Cyanbenzolsulfochlorid,  $C_6H_4(-CN, -SO_2Cl)$ , welches aus Benzol krystallisirt, derbe, bei 69 bis 70° (uncorr.) schmelzende Krystalle darstellt und ziemlich unbeständig ist. Beim Kochen mit Wasser geht es in Salzsäure und *o*-Cyanbenzolsulfosäure über, welche selbst nicht isolirt werden konnte, deren Natriumsalz,  $C_6H_4(CN)SO_2ONa \cdot H_2O$ , aber in Prismen krystallisirt erhalten wurde, welche 1 Mol. Krystallwasser enthielten. Wird aber das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid längere Zeit oder unter Druck bei 95 bis 100° erhitzt, erhält man die schon von Fahlberg und Barge<sup>4)</sup> beschriebene *o*-Benzaminsulfosäure. Wird endlich das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid mit Wasser unter Druck auf 180° erhitzt, so entsteht durch Zersetzung der gebildeten *o*-Sulfaminbenzoësaure schliesslich saures *o*-sulfobenzoësaures Ammonium. Die *o*-Sulfobenzoësaure ist demnach eine stärkere Säure als die Salzsäure, was auch noch durch folgenden Versuch bestätigt wurde: Erhitzt man concentrirte Lösungen von *o*-Sulfobenzoësaure und Chlorammonium zusammen auf dem Dampfbade, so entweicht Salzsäure und man erhält nach dem Erkalten der Lösung die für das saure *o*-sulfobenzoësaure Ammonium charakteristischen Krystalle. Durch Einwirkung von Alkohol auf das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid den *o*-Cyanbenzolsulfosäure-Aethyläther zu erhalten, gelang nicht. Ebenso wenig gelang es, einen Imidoäther darzu-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2286—2298. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 1876 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1886, S. 1554, 2074; f. 1887, S. 1877 ff. — <sup>4)</sup> JB. f. 1889, S. 1870 ff.



stellen. Das durch Behandeln von *o*-Cyanbenzolsulfochlorid (1 Mol.) in Benzollösung mit einer Lösung von Ammoniakgas (2 Mol.) in Benzol gewonnene *o*-Cyanbenzolsulfamid,  $C_6H_4(-CN, -SO_2NH_2)$ , wird, aus absolutem Alkohol krystallisirt, in Blättchen erhalten, welche bei  $260^\circ$  noch nicht schmelzen, in Benzol fast nicht, in kaltem Wasser und absolutem Alkohol ziemlich leicht, in heissem Alkohol sehr leicht löslich sind und beim Behandeln mit Ammoniak im Ueberschufs in das unten beschriebene Pseudosaccharinamid übergehen. *o*-Cyanbenzolsulfanilid,  $C_6H_4(-CN, -SO_2NHC_6H_5)$ , durch Behandeln von *o*-Cyanbenzolsulfochlorid mit der berechneten Menge Anilin dargestellt, krystallisirt aus Benzol in kleinen, bei  $150$  bis  $152^\circ$  schmelzenden Prismen. Erhitzt man aber das *o*-Cyanbenzolsulfochlorid mit Anilin unter Druck auf  $150^\circ$ , so entstehen zwei Verbindungen, von denen die eine, in Benzol löslich und daraus in gelben, bei  $187$  bis  $189^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirend, nach der Formel  $C_6H_4[-C(=NC_6H_5)-, -SO_2-]NC_6H_5$  zusammengesetzt ist, und die andere, in Benzol unlöslich und aus absolutem Alkohol in kleinen, bei  $315^\circ$  noch nicht schmelzenden Tafeln krystallisirend, sich als identisch mit dem unten beschriebenen Pseudosaccharinanilid,  $C_6H_4[-C(NHC_6H_5)-, -SO_2-]N$ , erwies. Wird das *o*-Benzosäuresulfinid (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf  $180^\circ$  erhitzt, so entsteht an Stelle des *o*-Cyanbenzolsulfochlorids ein isomeres Chlorid, welchem die Constitutionsformel  $C_6H_4[-C(Cl)-, -SO_2-]N$  zuerkannt werden muß und das als ein Chlorderivat einer mit dem *o*-Benzoësäuresulfinid (Saccharin) isomeren, hypothetischen und selbst nicht existenzfähigen Verbindung  $C_6H_4[-C(OH)-, -SO_2-]N$  angesehen werden kann, welche nach Analogie mit dem Pseudoisatin und dem Pseudocarbostyryl als *Pseudosaccharin* bezeichnet wird. Das so gewonnene *Pseudosaccharinchlorid*,  $C_6H_4[-C(Cl)-, -SO_2-]N$ , krystallisirt aus Benzol in kleinen, bei  $143$  bis  $145^\circ$  (uncorr.) schmelzenden Nadeln und wird beim Kochen mit absolutem Alkohol in den *Pseudosaccharin-Aethyläther*,  $C_6H_4[-C(OC_2H_5)-, -SO_2-]N$ , übergeführt, welcher mit dem von Fahlberg und List (l. c.) beschriebenen Saccharin-Aethyläther,  $C_6H_4(-CO-, -SO_2-)NC_2H_5$ , isomer ist, aus Alkohol in flachen Nadeln, aus Wasser in Blättchen krystallisirt, bei  $217$  bis  $218^\circ$  (uncorr.) schmilzt, sich in absolutem Alkohol von  $17\frac{1}{2}^\circ$  im Verhältniß 1 : 625, und in siedendem Alkohol im Verhältniß 1 : 68 löst, und beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf  $150^\circ$  ein *o*-Benzoësäuresulfinid und *o*-Sulfaminbenzoësäure, wird die Temperatur auf  $300^\circ$  gesteigert, in *o*-Benzoësäuresulfinid und saures *o*-sulfobenzoësäures Ammonium gespalten wird.

Beim Erhitzen des Aethers mit Alkalicarbonatlösung erhält man Alkohol und das betreffende Alkalisalz des o-Benzoësäuresulfonids; beim Erhitzen desselben mit Ammoniak entsteht Pseudosaccharinamid. Der analog dem Aethyläther gewonnene und mit dem von Brackett (l. c.) dargestellten o-Benzoësäuresulfonid-Methyläther,  $C_6H_4(-Cl-, -SO_2-)NCH_3$ , isomere *Pseudosaccharin-Methyläther*,  $C_6H_4[-C(OCH_3)=, -SO_2-]N$ , stellt, aus Methylalkohol krystallisirt, bei 182 bis 183° (uncorr.) schmelzende Säulen dar. Das mit dem o-Cyanbenzolsulfamid isomere *Pseudosaccharinamid*,  $C_6H_4[-C(NH_2)=, -SO_2-]N$ , wird am einfachsten durch Behandeln von Pseudosaccharinchlorid mit kohlensaurem Ammoniak oder durch Erhitzen desselben in Benzollösung mit der berechneten Menge Ammoniak gewonnen. Wie schon erwähnt, entsteht es auch beim Behandeln von o-Cyanbenzolsulfochlorid mit Ammoniak im Ueberschufs und bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf o-Cyanbenzolsulfamid. Es krystallisirt aus Wasser in Nadeln und kleinen, derben, bei 300° noch nicht schmelzenden Krystallen. Es löst sich in Wasser bei 17½°, im Verhältnifs 1:1560, bei 100° im Verhältnifs 1:75; in absolutem Alkohol bei 17½° im Verhältnifs 1:190, bei 100° im Verhältnifs 1:125. Das beim Erhitzen von Pseudosaccharinchlorid (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) unter Druck auf 170 bis 180° entstehende *Pseudosaccharinanilid*,  $C_6H_4[-C(NHC_6H_5)=, -SO_2-]N$ , wird auch beim Erhitzen von Pseudosaccharinamid mit Anilin unter Druck auf 200°, und wie schon oben erwähnt, beim Erhitzen von o-Cyanbenzolsulfochlorid mit Anilin im Ueberschufs unter Druck auf 150° gewonnen. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, bei 300° noch nicht schmelzenden Tafeln. Die Löslichkeitsverhältnisse des Pseudosaccharinanilids und des isomeren o-Cyanbenzolsulfanilids in Wasser und absolutem Alkohol sind folgende:

	Wasser von		absoluter Alkohol	
	17½°	100°	17½°	78°
Pseudosaccharinanilid . . .	1:20000	1:12000	1:1000	1:225
o-Cyanbenzolsulfanilid . . .	1:3300	1:2700	1:55	1:7

Wird endlich o-Benzoësäuresulfonid mit Phosphorpentachlorid über 230° erhitzt, so erhält man das aus Alkohol in langen, bei 42 bis 43° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirende *o-Chlorbenzonitril*,  $C_6H_4(-CN, -Cl)$ . — Im Anschluß hieran weist C. Fahlberg<sup>1)</sup> darauf hin, dafs durch obige Untersuchung die von ihm

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2299.

und List für das Saccharin und seine Salze aufgestellte Formel  $C_6H_4(-Cl-, -SO_2-)N$  bestätigt ist. — Ira Remsen<sup>1)</sup> bemerkt zu der obigen Arbeit von Jesurun, daß der Methyl- bzw. Aethyläther der o-Sulfaminbenzoësäure schon von ihm und A. R. L. Dohme<sup>2)</sup> durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Methyl- resp. Aethylalkohol auf o-Benzoësäuresulfinid, und ebenso von ihnen auch schon das o-Chlorcyanbenzol erhalten worden sei. Im Ferneren theilt er mit, daß es A. P. Saunders gelungen ist, das Chlorid der o-Sulfobenzoësäure in zwei isomere Körper zu zerlegen, von denen der eine bei 78°, der andere bei 22° schmilzt und welche beide sehr schön krystallisiren. Beide gehen beim Behandeln mit Ammoniak in Saccharin über, geben aber mit Anilin verschiedene Anilide, welche auch von C. E. Coates und E. P. Kohler aus dem Chlorid der o-Sulfobenzoësäure und Anilin erhalten wurden. Die beiden Chloride geben mit Benzol und Chloraluminium sehr schön krystallisirende Producte. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf p-Sulfaminbenzoësäure wurde von J. M. Rich und später von Hartmann der Hauptsache nach p-Chlorcyanbenzol,  $C_6H_4[-CN, -Cl(p)]$ , erhalten. Wt.

J. Shields<sup>3)</sup> bestreitet in einer Notiz über die Stärke der o-Sulfobenzoësäure die Richtigkeit der von J. A. Jesurun<sup>4)</sup> in seiner Abhandlung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Benzoësäuresulfinid gezogenen Folgerung, daß die o-Sulfobenzoësäure eine stärkere Säure sei als die Salzsäure. J. A. Jesurun hatte dies aus dem Umstande gefolgert, daß beim Erhitzen von o-Cyanbenzolsulfochlorid mit Wasser unter Druck auf 180° die zunächst gebildete o-Benzaminsulfosäure weitere Zersetzung erleidet und schliesslich saures o-sulfobenzoësäures Ammonium gebildet wird, und ferner, daß beim Erhitzen concentrirter Lösungen von o-Sulfobenzoësäure und Chlorammonium Salzsäure entweicht und saures o-sulfobenzoësäures Ammonium gebildet wird. Wt.

C. Fahlberg in Salbke bei Magdeburg. Verfahren zur Raffination von Rohsaccharin<sup>5)</sup>. D. R.-P. Nr. 64 624 vom 26. November 1891. — Die *Anhydro-o-sulfaminbenzoësäure* besitzt zu Alkalien und alkalischen Erden eine gröfsere Verwandtschaft als die *p-Sulfaminbenzoësäure*. Die Trennung der im Rohsaccharin vorhandenen Säuren kann demgemäfs durch partielle Fällung der Alkalisalze der Säuren mit stärkeren Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure oder Essigsäure), oder aber durch partielle

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2634. — <sup>2)</sup> JB. f. 1889, S. 1875 ff. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 3027. —

<sup>4)</sup> Siehe diesen JB., S. 1281 ff; Ber. 26, 2189. — <sup>5)</sup> Ber. 26, Ref. 29.

Absättigung des Säuregemisches mit Alkalien, alkalischen Erden oder deren Carbonaten geschehen. Im ersteren Falle kann man auch als Säure das Rohsaccharin selbst verwenden. *Sd.*

K. Hopfgartner. Ueber einige Abkömmlinge der s-Disulfobenzoessäure<sup>1)</sup>. — Durch Erhitzen des bei 140° getrockneten Trikaliumsalzes der Disulfobenzoessäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf 100° und langsames Steigern der Temperatur auf 150° oder durch Erhitzen des Gemenges im Rohr im Amylalkoholbade entsteht neben dem in Wasser löslichen, einfach sauren Kalisalz der Disulfobenzoessäure ( $C_7H_4O_3S_2K_2 + 3H_2O$ ) das Trichlorid der s-Trisulfobenzoessäure. Aus Benzol krystallisirt letzteres mit 1 Mol. Krystallbenzol ( $C_7H_3S_3O_3Cl_3 + C_6H_6$ ). Das Trichlorid ist wenig löslich in kaltem Benzol, leicht löslich in trockenem Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser. Ohne Krystallbenzol schmilzt die Substanz bei 86,5 bis 87° (uncorr.). Die Ausbeute an Trichlorid durch Erhitzen im Rohr beträgt 50 bis 55 Proc., durch Erhitzen auf 100 bis 150° 25 bis 30 Proc. der Theorie. Bei längerem Stehen mit Wasser (8 bis 10 Tage) bei Zimmertemperatur bildet das Trichlorid ein Dichlorid,  $C_7H_4O_3S_2Cl_2$ . Letzteres entsteht auch bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen des Trichlorids mit feuchtem Aether am Rückflusskühler. Dasselbe ist löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Alkohol; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung, ebenso beim Schütteln mit Wasser und kohlensaurem Baryt. Schmelzpunkt des Dichlorids 183°. Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Lösung des Trichlorids in Benzol scheidet sich das Triamid,  $C_6H_3(CONH_2)(SO_2NH_2)_2$ , als weißes, krystallinisches Pulver aus. Dasselbe ist unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem, mäfsig leicht in kochendem Wasser und warmer Essigsäure. Bei 230° fängt das Triamid an, sich zu zersetzen unter Entwicklung von Ammoniakgas. Fügt man zu der Lösung des Trichlorids in Benzol etwas mehr als die berechnete Menge Anilin, so entsteht das Trianilid. Dasselbe schmilzt unzersetzt bei 222°, ist löslich in Eisessig, in siedendem Aethyl- und Amylalkohol und in Aether, unlöslich selbst in kochendem Wasser, in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Wird das fein zerriebene Kalisalz der Disulfobenzoessäure mit dem dreifachen Gewicht Aetzkali und so viel Wasser auf 160° erhitzt, dafs bei dieser Temperatur ein dünnflüssiger Brei entsteht, so wird ein

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 14, 685—698.

Sulforest gegen Hydroxyl ausgetauscht. Die entstandene Sulfoxybenzoësäure wird durch das Bleisalz gereinigt. Nach längerem Trocknen im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure enthält die Sulfoxybenzoësäure noch 1 Mol. Wasser. Die Säure ist hygroskopisch; sie zersetzt sich, lange bevor sie schmilzt; bei 120° beginnt sie weich und zugleich braun zu werden. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihr Kaliumsalz ( $C_6H_4SO_3K_2 + 3H_2O$ ) giebt beim Schmelzen mit der dreifachen Menge Aetzkali bei 250 bis 260° die Dioxibenzoësäure. Schmelzp. 227°. *Bru.*

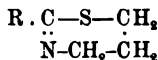
C. Engler und Ed. Loew<sup>1)</sup> berichteten im Anschluß an frühere Untersuchungen des Ersteren<sup>2)</sup> über das Verhalten einiger organischer Säuren und Ester bei höherer Temperatur. Sie fanden, daß die *Phenyllessigsäure* sowohl unter gewöhnlichem Atmosphärendruck als auch im geschlossenen Rohre sich beim Erhitzen auf 375° der Hauptsache nach gemäß der Gleichung:  $C_6H_5CH_2COOH = C_6H_5CH_3 + CO_2$  in Toluol und Kohlensäure, zum kleineren Theile nach der Gleichung:  $2(C_6H_5CH_2COOH) = (C_6H_5CH_2)_2CO + CO_2 + H_2O$  in Dibenzylketon, Kohlensäure und Wasser spaltet. Eine geringe Menge von neben den genannten Producten noch auftretendem Kohlenoxyd rührt von einer Zersetzung des Dibenzylketons her, welches beim Erhitzen bis auf 360° sich theilweise nach der Gleichung:  $(C_6H_5CH_2)_2CO + H_2 = 2C_6H_5CH_3 + CO$  in Toluol und Kohlenoxyd spaltet. Während bekanntlich die *Essigsäure* bei dunkler Rothgluth in Sumpfgas und Kohlensäure bzw. auch in Aceton, Kohlensäure und Wasser und ebenso *Benzoësäure* dabei in Benzol bzw. Diphenyl und Kohlensäure zerfällt, erleiden beide Säuren beim Erhitzen im geschlossenen Rohre bis auf 390° so gut wie keine Zersetzung. Auch *Buttersäure*, *normale* und *Isocaprinsäure*, *Bernsteinsäure* und *Hydrazimmsäure* zeigen beim Erhitzen bis auf 370° nur geringe Zersetzung. Dagegen zersetzt sich *Zimmsäure* beim Erhitzen auf 320° in Styrol, noch höher siedende Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und Kohlenoxyd. *Essigsäure-Aethyläther* erleidet beim acht- bis zehnstündigen Erhitzen auf 290° keine Veränderung, während er bei Rothgluth in Essigsäure und Aethylen zerfällt. *Phenyllessigsäure-Methyläther* liefert beim Erhitzen auf 360° Toluol, Methylalkohol, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sumpfgas. *Benzoësäure-Methyläther* zeigt beim achtstündigen Erhitzen auf 380 bis 400° keine nennenswerthe Zersetzung, dagegen wird *Benzoësäure-Aethyläther* und ebenso *Benzoësäure-Amyläther* beim Erhitzen auf 340

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1436. — <sup>2)</sup> JB. f. 1888, S. 2839 ff.; f. 1889, S. 2832 ff.

bis 360° in Benzölsäure und Aethylen bzw. Amylen gespalten. Die Versuche ergeben, daß die Zersetzlichkeit der Säuren beim Erhitzen mit der Zunahme der negativen Natur des Kernes (Rest des Moleküls exclusive Carboxyl) zunimmt. Während die Essigsäure noch bei 400° beständig ist, zerfällt die Phenylessigsäure theilweise schon unter 300° und vollständig bei 350°. Es darf dies auf die Steigerung des Vereinigungsbestrebens des an sich positiven Wasserstoffs des Hydroxyls zu dem Säurekern zurückgeführt werden, welche von Wasserstoff zu Methyl in der Essigsäure nur gering, vom Wasserstoff zur Gruppe  $C_6H_5CH_3$  in der Phenylessigsäure durch Eintritt der negativen Phenylgruppe so erheblich verstärkt ist, daß sich leicht Toluol bildet. Erheblich weniger macht sich der Einfluß der Phenylgruppe in der Hydrozimmersäure bemerkbar, aber offenbar nur, weil sie hier der Carboxylgruppe ferner steht. Viel leichter zersetzlich wieder als die Hydrozimmersäure ist die Zimmersäure, was wieder durch den negativeren Charakter der Gruppe  $C_6H_5-CH=CH$  gegenüber der Gruppe  $C_6H_5-CH_2-CH_3$  zu erklären ist. Die Zersetzlichkeit der Glieder einer homologen Reihe nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt erheblich zu, wobei jedoch bei den höheren Gliedern auch eine Lösung der Kohlenstoffketten eintritt. Die einfachen Ester gesättigter Alkohole zerfallen beim Erhitzen im Allgemeinen in die Säure und ein Olefin. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls nimmt die Leichtigkeit der Spaltung und die Bildung der Olefine zu. Ebenso liefern auch die Ester höherer Glieder der Fettsäurereihe leichter Olefine als die der unteren Glieder, so daß also auch zunehmender Kohlenstoffgehalt der Säure einer homologen Reihe die Olefinausscheidung aus dem Ester begünstigt.

Wt.

Georg Pinkus. Zur Kenntniss der Penthiazoline<sup>1)</sup>. — Im Anschluß an die Untersuchungen von Gabriel und Heymann<sup>2)</sup> hat der Verfasser aus Thiamiden und Trimethylenbromid, oder noch besser dem niedriger siedenden Trimethylenchlorbromid,  $\mu$ -Substitutionsproducte des sechsgliedrigen Penthiazolins



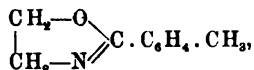
dargestellt.  $\mu$ -Phenylpenthiazolin,  $C_{10}H_{11}SN$ , wurde erhalten durch zweistündiges Kochenlassen von Thiobenzamid mit der zehnfachen Menge Trimethylenchlorbromid, Ausziehen des entstandenen brom-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1077—1084. — <sup>2)</sup> Ber. 23, 157; 24, 783.

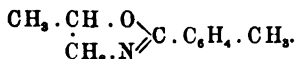
wasserstoffsäuren Salzes mit Wasser, Ausäthern behufs Entfernung von Trimethylenchlorbromid, Alkalisiren und Ausäthern der freien Base, die noch durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt wurde. Nadeln, Schmelzp. 44 bis 45°; in Wasser wenig, in anderen Solventien leicht löslich, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, nicht unzersetzt destillirbar. Ihre Salze krystallisiren gut: Pikrat in Säulen; Chromat, Ferrocyanat und Platinsalz (Schmelzp. 185°) zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus; Quecksilberdoppelsalz,  $C_{10}H_{11}NS.HCl.HgCl_2$ , Nadeln, Schmelzp. 140 bis 142°. Durch Salzsäure bei 200 bis 210° zerfällt das Penthiazolin in Benzoësäure und Amidopropylmercaptan, theilweise tritt auch Schwefelwasserstoff auf. Das Chlorhydrat des Phenylpenthiazolins oxydirt sich durch Bromwasser zu einer braunen Krystallmasse, die durch absoluten Alkohol in das darin unlösliche *Homotaurin*,  $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$ , Nadeln, Schmelzpunkt über 280°, und in das lösliche, in Form des Silbersalzes isolirte *Benzoylhomotaurin*,  $NH(CO.C_6H_5).(CH_2)_3.SO_3Ag$ , geschieden wurde. Das *Jodmethylat*,  $C_{10}H_{11}NS.CH_3J$ , dargestellt durch Stehenlassen der Componenten, in Alkohol und Wasser löslich, schmilzt bei 184°, giebt mit Platinchlorid ein in gelbrothen Krystallen, Schmelzp. 191°, krystallisirendes *Platinsalz*,  $(C_{11}H_{14}NSCl)_2PtCl_4$ . Durch andauernde Einwirkung von Chlor wurde dieses Chlormethylat zu  $\mu$ -*Methylhomotaurin*,  $(CH_3)NH.(CH_2)_3.SO_3H$ , oxydirt; Schmelzp. 210 bis 212°. Mit Kalilauge scheint das Jodmethylat ein öliges *Disulfid*,  $[S.(CH_2)_3.N(CH_3)COC_6H_5]_2$ , zu bilden, aus welchem nach längerer Berührung mit Kali Kaliumbenzoat entsteht. Unter denselben Bedingungen, wie beim  $\mu$ -Phenylpenthiazolin angegeben, wurde aus o-Thiotoluamid das  $\mu$ -o-*Tolylpenthiazolin*,  $C_{11}H_{13}NS$ , dargestellt. Mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Die Eigenschaften der Salze sind denjenigen der typischen Base analog.  $\mu$ -p-*Tolylpenthiazolin*, mit Wasserdampf schwer flüchtig. Schmelzp. 52 bis 53°. Aus  $\alpha$ -Toluylsäurethiamid wurde das  $\mu$ -*Benzylpenthiazolin* dargestellt, flüssig, spec. Gew. 1,113 bei 15° C., besitzt schierlingsartigen Geruch. Aus Thiacetamid:  $\mu$ -*Methylpenthiazolin*,  $C_3H_7SN$ , farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit von alkalischer Reaction, Siedep. 173° bei 757 mm Druck. Bildet mit Salzsäure Nebel. Pikrat, Schmelzp. 138°. — Aus 9 g Thiacetamid und 50 ccm siedendem Aethylenbromid wurden vom Verfasser 1,5 g reines  $\mu$ -Methylthiazolin, Siedep. 144°, gewonnen. — Der Versuch mit Trimethylenchlorid und Rubeanwasserstoff mißlang. — Aus 4,5 g Xanthogenamid,  $S:C.(NH_2).OC_2H_5$ , und 35 ccm Trimethylenchlorbromid wurde ein bei 102 bis 103° schmelzender Körper erhalten,

dessen Analysen auf die Bruttoformel  $C_4H_3NOS \cdot \frac{1}{2}(Br + Cl)$  stimmten. v. N.

Alfred Salomon. Ueber Oxazoline und Thiazoline und eine neue Darstellungsweise der letzteren<sup>1)</sup>. — Durch Schütteln von 1 Mol. Bromäthylaminbromhydrat, 2 Mol. 70 proc. Natriumhydrats und 1 Mol. o-Toluychlorid unter Kühlung entsteht das *Bromäthyl-o-toluyamid*,  $CH_3Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , aus Ligroin Schuppen, Schmelzp. 70 bis 71°. Löst man die Verbindung in heißem Wasser und versetzt mit Alkali, so fällt das  $\mu$ -o-Tolyloxazolin,



als Oel, Siedep. 254 bis 255° (bei 755,5 mm Druck), aus. Mit Wasserdampf flüchtig. *Pikrat*, gelbe Nadeln, Schmelzp. 144 bis 145°. *Chloroplatinat*, orangefarbenes Krystallpulver, Schmelzp. 188 bis 189° mit Zersetzung. Durch Eindampfen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure wird das Oxazolin zu ursprünglichem Bromäthyltoluyamid gespalten, durch äquimolekulare Säuremenge oder besser durch Eindampfen des Bromäthyltoluyamids mit Wasser entsteht das *bromwasserstoffsäure Salz des Amidoäthyl-o-toluylates*,  $HBr \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , wasserlösliche Täfelchen, Schmelzp. 155 bis 156°. *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 187 bis 188°. Die freie Base bildet ein Oel. Durch Eindampfen des Oxazolins mit überschüssiger Salzsäure entsteht das *Chloräthyl-o-toluyamid*,  $Cl \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_7H_7$ . Aus Ligroin Nadeln, Schmelzp. 72 bis 73°. —  $\beta$ -*Brompropyl-o-toluyamid*,  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_7H_7$ , Nadeln, Schmelzp. 85 bis 86°.  $\beta$ -*Methyl-( $\mu$ )-o-Tolyloxazolin*,



Oel, Siedep. 257 bis 258° (763 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 128 bis 129°. *Chloroplatinat*, rhombische Blättchen, Schmelzp. 180 bis 181°. *Bromhydrat des  $\beta$ -Amidopropyl-o-toluylates*,  $[NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3) \cdot OCOC_7H_7]HBr$ , aus Benzol weiß, wasserlösliche Nadeln, Schmelzp. 139 bis 140°. *Pikrat*, Blättchen, Schmelzp. 191 bis 192°. *Chloroplatinat*, Blättchen, Schmelzp. 213 bis 214° mit Zersetzung.  $\beta$ -*Chlorpropyl-o-toluyamid* aus Ligroin, Nadeln, Schmelzp. 84°. — Es wurden weiter mit p-Toluychlorid ganz analoge p-Toluylderivate dargestellt und zwar: *Bromäthyl-p-toluyamid* aus Benzol, Blättchen, Schmelzp. 128 bis 129°.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1321—1330.



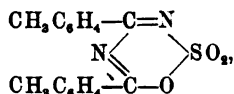
*μ-p-Tolyloxazolin*, Nadeln, Schmelzp. 66°, Siedep. 264 bis 265° (Bar. 760,2 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 187 bis 188°. *Platindoppelsalz*, Nadeln, Schmelzp. 185 bis 186° mit Zersetzung. *Bromhydrat des Amidöthyl-p-toluylates*, rhombische, wasserlösliche Tafeln, Schmelzp. 167°. *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 179 bis 180°. *Chloräthyl-p-toluylamid*, Nadeln, Schmelzp. 121 bis 122°. *β-Brompropyl-p-toluylamid*, in Wasser unlösliche Nadeln, Schmelzp. 74°, scheint bei der Schmelztemperatur in das in Wasser leicht lösliche, bei 157 bis 158° schmelzende Bromhydrat des *β-Methyl-(μ)-p-tolyloxazolins* überzugehen. *β-Methyl-(μ)-p-tolyloxazolin*, Oel, Siedep. 264 bis 265° (Bar. 754 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 182 bis 183°. *Platinat*, Blättchen, Schmelzp. 182 bis 184° unter Zersetzung. Das *β-Amidopropyl-p-toluylat* wurde als *Pikrat* (Schmelzp. 185 bis 186°, Nadeln) und *Chloroplatinat* charakterisirt. *β-Chlorpropyl-p-toluylamid*, aus Ligroin, weisse Nadeln, Schmelzp. 77 bis 78°. — Weiter beschreibt der Verfasser die Darstellung von Thiazolinen aus Phosphorpentasulfid und Acylderivaten bromirter Amine, was wahrscheinlich auf dem Wege der intermediär auftretenden Thiamide erfolgt. Gleiche Molekeln *β-Brompropyl-o-toluylamid* und Phosphorpentasulfid wurden zwei Stunden lang auf 150° erhitzt, die erstarrte Schmelze mit Wasser aufgekocht, mit Alkali versetzt und im Dampfstrom destillirt ergab das *β-Methyl-(μ)-o-tolythiazolin*. Chinolinartig riechendes Oel, Siedep. 284 bis 285° (Bar. 753,5 mm Druck), von beissendem und brennendem Geschmack. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 135 bis 136°. — Aus Brompropylbenzamid und Phosphorpentasulfid entsteht das von Gabriel und Heymann<sup>1)</sup> beschriebene Methyl-*μ*-phenylthiazolin, aus *β-Brompropyl-p-toluylamid* das *β-Methyl-(μ)-p-tolythiazolin*, Oel, Siedep. 294 bis 295° (Bar. 757,5 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 140 bis 141°. *Chlorplatinat*, Schmelzp. 175 bis 176° mit Zersetzung. — Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Bromäthyl-o-toluylamid bzw. Bromäthyl-p-toluylamid entstanden o- bzw. p-Tolythiazolin, beide Körper bereits von Gabriel und Heymann dargestellt. Die Orthoverbindung destillirt unzersetzt, Siedep. 281 bis 282° (Bar. 760,5 mm Druck). *Pikrat*, Nadeln, Schmelzp. 131 bis 132°. *Platinat*, Schmelzp. 199° mit Zersetzung. Das p-Tolythiazolin, Schmelzp. 80°.

v. N.

P. Eitner und G. Baldracco. Ueber die Einwirkung von

<sup>1)</sup> Ber. 24, 783.

Schwefelsäureanhydrid auf p-Tolunitril<sup>1)</sup>. — Dabei entstand *p-Toluylsulfo-p-tolenylamidinsäureanhydrid*, welches aus Benzol in schönen, glänzenden, Krystallbenzol enthaltenden, farblosen Prismen krystallisirt, die nach der Formel  $2(\text{C}_7\text{H}_7\text{CN})_2\text{SO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  zusammengesetzt sind. Analog dem Benzonitrilderivat hat der Körper die Constitutionsformel



er färbt sich bei etwa 145° gelb und schmilzt bei 161,5 bis 162° zu einer braunen Flüssigkeit. Durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure und Wasser wird er in Imidodi-p-toluylamid und Di-p-toluylamid gespalten, welche Verbindungen schon von F. Krafft und H. Karstens<sup>2)</sup> dargestellt sind. Beim Digeriren in Benzollösung mit Alkohol und Wasser geht der Körper in *Sulfo-p-tolenylamidinsäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NH}_2)\text{NSO}_3\text{H}$ , und p-Toluylsulfo-säure-Aethyläther über. Die so erhaltene *Sulfo-p-tolenylamidinsäure* krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Prismen oder Nadeln, schmilzt bei 250 bis 251° zu einer braunen Flüssigkeit, löst sich nicht in Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform, schwer in Wasser und unterscheidet sich von der Sulfobenzamidinsäure wesentlich durch ihre Löslichkeit in Alkohol. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sie sich in Amidin und Schwefelsäure. Das *Baryumsalz*,  $[\text{C}_7\text{H}_7\text{C}(\text{NH}_2)\text{NSO}_3]_2\text{Ba}$ , krystallisirt in prachtvollen, farblosen Prismen. Hiernach verläuft die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf p-Tolunitril und ebenso wohl auch auf o-Tolunitril ganz in gleicher Weise wie die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Benzonitril. Wt.

Ad. Claus veröffentlichte gemeinsam mit E. Stapelberg und Burckhard<sup>3)</sup> eine Untersuchung über *p-Monochlor-o-toluylsäure und ihre Derivate*. Zur Darstellung der p-Monochlor-o-toluylsäure wurde o-Acettoluid (50 g) in Eisessig (100 g) gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volum Wasser versetzt, wodurch die Masse zu einem dünnen, aus feinen Nadeln bestehenden Brei erstarrte, und mit 15proc. Chlorkalklösung (1 Liter) unter Eiskühlung behandelt. Das auf diese Weise in schönen, seidenglänzenden, farblosen, bei 140° schmelzenden Nadeln erhaltene *p-Chlor-o-acettoluid*,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClNO}$  (80 g), wurde durch acht- bis

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2333. — <sup>2)</sup> JB. f. 1892, S. 1927 ff.; Ber. 25, 454 ff. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 274, 285.

zehnstündiges Kochen mit Kalihydrat (110 g), Wasser (100 g) und Alkohol (250 cem) in *p*-Chlor-*o*-toluidin,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNH}_2$ , übergeführt, welches ein farbloses, bei  $246^\circ$  siedendes Oel von basischem Geruch darstellt und bei niederer Temperatur zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt, deren Schmelzpunkt bei  $16^\circ$  liegt. Bei der Umwandlung des *p*-Chlor-*o*-toluidins in *p*-Chlor-*o*-tolunitril,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCN}$ , ist zu beobachten, daß die kalte Kupfercyanür-<sup>[2]</sup><sup>[4]</sup><sup>[1]</sup>lösung in die kalte Lösung des Diazochlorids eingetragen werden muß. Das so erhaltene *p*-Chlor-*o*-tolunitril bildet ein schwach gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel, welches sich aus der heißen wässerigen Lösung in langen, kaum gelblich erscheinenden, bei  $67^\circ$  schmelzenden Nadeln abscheidet. Das Nitril (22 g) wird am besten durch 16stündiges Kochen mit Kalihydrat (20 g) und Wasser (250 g) zu *p*-Chlor-*o*-toluylsäure,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCOOH}$ , verseift, welche aus Wasser oder Alkohol in farblosen, kleinen, bei  $172^\circ$  schmelzenden Nadelchen krystallisirt und durch fünfstündiges Erhitzen mit der 10- bis 20fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 im geschlossenen Rohre auf 180 bis  $200^\circ$  in die bei  $147^\circ$  schmelzende *p*-Chlorphtalsäure,  $\text{ClC}_6\text{H}_3(\text{COOH})(\text{COOH})$ , übergeführt wird. Das Kaliumsalz,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCOOK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bildet kleine, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln; das Ammoniumsalz feine, zu Würzchen gruppirte, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln; das Calciumsalz,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCOO})_2\text{Ca} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , farblose, durchsichtige, kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln; das Baryumsalz,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCOO})_2\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , kleine, in Wasser sehr leicht lösliche, aus farblosen Nadelchen gebildete Würzchen. Das bei der Verseifung des Nitrils mit Kalilauge als intermediäres Product entstehende Amid,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCONH}_2$ , krystallisirt aus wässriger Lösung in feinen, farblosen Nadeln, aus alkoholischer oder ätherischer Lösung in schönen, großen, glänzenden Krystallnadeln vom Schmelzpunkte  $183^\circ$ . Der Aethyläther,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$ , durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen des Amids mit Aethylnitrit im geschlossenen Rohre auf  $140^\circ$  dargestellt, ist eine schwach gelblich gefärbte, ölige, in Wasser nicht, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliche, bei  $258^\circ$  siedende Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruch. *a,o*-*p*-Dichlor-*o*-acetoluid,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NHCOCH}_3$ , wird am besten durch Einwirkung von Chlor auf *o*-Acettoluid in alkoholischer Eisessiglösung erhalten und bildet farblose, durchsichtige, bei  $186^\circ$  schmelzende, in kaltem Wasser fast nicht, in heißem Wasser nur wenig, in Aether und

Chloroform ziemlich schwer, in Alkohol und Eisessig leicht lösliche, feine Nadeln oder dünne, platte, blattförmig sich zusammenlegende Säulen. Dasselbe (30 g) wird durch zehnstündiges Kochen mit Kalihydrat (60 g), Wasser (75 ccm) und Alkohol (120 ccm) in das prachtvolle, fingerlange, dünne, aber starre, farblose, glasglänzende, bei 55° schmelzende Nadeln bildende *a, o-p-Dichlor-o-toluidin*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NH}_2$ , übergeführt, welches wiederum in das lange, farblose, bei 92° schmelzende, in Wasser kaum, in Alkohol leicht lösliche Nadeln bildende *a, o-p-Dichlor-o-tolunitril*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{CN}$ , umgewandelt wird. Dasselbe geht beim 10- bis

12stündigen Kochen mit Kalihydrat (5 g), Alkohol (50 ccm) und Wasser (30 g) in die *a, o-p-Dichlor-o-toluylsäure*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{COOH}$ ,

über, welche in farblosen, kleinen, glänzenden, in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslichen, bei 181° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Nitrirung des p-Chlor-o-toluidins erhält man zwei Nitroderivate. Wird das p-Chlor-o-toluidin (10 g) mit 100 ccm verdünnter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,06 zusammen gerieben und der entstandene Krystallbrei in etwa 1½ Liter Wasser gelöst, krystallisirt *salpetersaures p-Chlor-o-toluidin*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{ClNH}_2$ ,

$\text{HNO}_3$ , in schönen, grofsen, über einander gelagerten, hellrosa gefärbten, gegen 183° unter Zersetzung schmelzenden Platten aus. Wird dasselbe unter Eiskühlung in die 16- bis 17fache Menge reinen Schwefelsäurehydrats eingetragen, entsteht bei 128° schmelzendes *a, m-Nitro-p-chlor-o-toluidin*, wird dagegen das Schwefelsäurehydrat mit seinem halben Gewicht Wasser verdünnt, so entsteht neben dem *a, m-Nitro-p-chlor-o-toluidin* noch bei 118 bis 119° schmelzendes *a, o-Nitro-p-chlor-o-toluidin*. *a, o-Nitro-p-chlor-o-acettoluid*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_2\text{ClNHCOCH}_3$ , durch Lösen von Chlor-

acettoluid (3 g) unter Eiskühlung in Schwefelsäurehydrat (50 g) und Versetzen der Lösung mit Salpetersäure (10 ccm) vom spec. Gew. 1,45 gewonnen, bildet schwach röthlich gefärbte, glasglänzende, in heifsem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 187° schmelzende Nadeln und wird durch Kochen mit einem Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure zu dem in prachtvollen, metallglänzenden, gelben, bei 118 bis 119° schmelzenden, in Wasser nicht, in verdünnten Säuren schwer, in Alkohol und Aether leicht löslichen Blättchen krystallisirenden *a, o-Nitro-p-chlor-o-toluidin*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NO}_2\text{ClNH}_2$ , ver-

seift. Das hieraus gewonnene *a, o-Nitro-p-chlor-o-tolunitril*,

$\text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_2 \text{NO}_2 \text{ClCN}$ , stellt, aus Alkohol krystallisirt, bei  $140^\circ$  schmel-  
<sup>[2]</sup> <sup>[6]</sup> <sup>[4]</sup> <sup>[1]</sup>  
 zende, goldgelbe, glasglänzende, durchsichtige Säulen und Prismen  
 dar, welche die gewöhnlichen Lösungsverhältnisse zeigen, und wird  
 durch zehnstündiges Kochen mit etwa 60 proc. Schwefelsäure zu  
 der feine, kaum gelblich gefärbte, glasglänzende, bei  $189^\circ$   
 schmelzende Nadeln bildenden *a, o-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure*,  
 $\text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_2 \text{NO}_2 \text{ClCOOH}$ , verseift. Das schon oben erwähnte *a, m-*  
<sup>[3]</sup> <sup>[6]</sup> <sup>[4]</sup> <sup>[1]</sup>  
*Nitro-p-chlor-o-toluidin*,  $\text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_2 \text{NO}_2 \text{ClNH}_2$ , wird in prachtvollen,  
<sup>[2]</sup> <sup>[6]</sup> <sup>[4]</sup> <sup>[1]</sup>

durchsichtigen, prismatischen, in Wasser nicht, in Ligroin wenig,  
 in Aether und Alkohol leicht löslichen, bei  $118^\circ$  schmelzenden  
 Säulen erhalten. Das daraus gewonnene *a, m-Nitro-p-chlor-o-tolu-*  
*nitril*,  $\text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_2 \text{NO}_2 \text{ClCN}$ , krystallisirt aus Alkohol in großen,  
<sup>[2]</sup> <sup>[6]</sup> <sup>[4]</sup> <sup>[1]</sup>  
 regelmässigen, dicken, braunen, glasglänzenden, durchsichtigen,  
 bei  $86^\circ$  schmelzenden, in heissem Wasser etwas, in Alkohol leicht  
 löslichen Prismen und wird zu der weiter unten beschriebenen,  
 bei  $193^\circ$  schmelzenden *a, m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure* verseift,  
 welche auch beim Nitriren der p-Chlor-o-toluylsäure entsteht. Bei  
 der Nitrirung der p-Chlor-o-toluylsäure erhält man, wenn dieselbe  
 mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 bei einer  $110$  bis  $120^\circ$   
 nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen wird, stets nur  
 zwei Mononitroproducte, die beiden m-Nitrosäuren, von denen die  
 eine, die bei  $193^\circ$  schmelzende (5)-Nitrosäure, stets in gröfserer  
 Menge entsteht als die ihr isomere, bei  $186^\circ$  schmelzende (3)-Nitro-  
 säure. Die Trennung der beiden Säuren wird durch ihr Magnesium-  
 salz erreicht, indem das Magnesiumsalz der (3)-Nitrosäure in Wasser  
 leichter löslich ist wie das der (5)-Nitrosäure. Beide Mononitro-  
 säuren geben bei weiterer Nitrirung dieselbe Dinitrochlortoluyl-  
 säure, welche die Dimetaverbindung darstellt und auch beim Er-  
 hitzen der p-Chlor-o-toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure im  
 geschlossenen Rohre auf  $160^\circ$  entsteht. Die so erhaltene, bei  $186^\circ$   
 schmelzende *m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure*,  $\text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_2 \text{NO}_2 \text{ClCOOH}$ ,  
<sup>[2]</sup> <sup>[6]</sup> <sup>[4]</sup> <sup>[1]</sup>

ist in Alkohol und Aether u. s. w. sehr leicht, in kaltem Wasser  
 so gut wie nicht löslich, löst sich aber in siedendem Wasser und  
 verdünnter Salpetersäure bedeutend leichter als die (5)-Mono-  
 nitrosäure und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzen-  
 den, meist an einander hängenden, prismatischen Säulen. Das  
*Kaliumsalz*,  $\text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_2 \text{NO}_2 \text{ClCOOK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bildet feste, harte, farb-  
 lose, in Wasser sehr leicht lösliche, anscheinend aus verwachsenen  
 Octaëdern bestehende Krystallkrusten, das *Magnesiumsalz*,

$[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{ClCOO}]_2\text{Mg} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , feine, farblose, zu Warzen vereinigte, in Wasser sehr leicht lösliche, glänzende Nadelchen. Die bei  $193^\circ$  schmelzende *a, m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

$\text{NO}_2\text{ClCOOH}$ , wird auch, wie oben schon erwähnt, aus dem ent-

sprechenden Nitrochlor-o-toluidin gewonnen, ist in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser und verdünnter Salpetersäure nur wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und krystallisirt aus Alkohol in großen, farblosen, glasglänzenden, prismatischen, meist zu Sternen und Rosetten vereinigten Säulen. Das *Kaliumsalz*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{ClCOOK} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , wird in derben, platten, farblosen, in Wasser leicht löslichen, meist treppenartig an einander gewachsenen Prismen, das *Magnesiumsalz*,  $[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{ClCOO}]_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , in farblosen, kleinen, fünfkantigen, platt abgestumpften Säulen erhalten, welche in Wasser schwerer löslich sind als das isomere Salz der (3)-Nitrosäure. Beim Erhitzen mit Anilin auf  $160$  bis  $170^\circ$  geht die (5)-Nitrosäure in die schön orangerothe, feine, bei  $223^\circ$  schmelzende Nadeln bildende *a, m-Nitro-p-anilido-o-toluylsäure*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , über. Die *m-a, m-*

*Dinitro-p-chlor-o-toluylsäure*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)_2(\text{NO}_2)\text{ClCOOH}$ , endlich

stellt auch in heissem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht lösliche, bei  $212^\circ$  schmelzende, farblose, flache, nach einiger Zeit porcellanartig undurchsichtig erscheinende Nadeln oder Bänder dar. — In einer Berichtigung theilt Claus<sup>1)</sup> mit, daß der Schmelzpunkt des *p-Chlor-o-toluidins*, der hier (siehe S. 1292) bei  $16^\circ$  angegeben ist, später, nach wiederholtem raschem Destilliren des *p-Chlor-o-toluidins*, den früheren Angaben<sup>2)</sup> gemäß zu  $29$  bis  $30^\circ$  gefunden wurde. Offenbar wird durch das wiederholte, rasche Destilliren eine verunreinigende Substanz zerstört, welche dem *p-Chlor-o-toluidin* wohl von der Darstellung her, in Folge der Chlorirung mit Chlorkalk, anhaftet, und schon in geringer Menge, ohne die Zusammensetzung des Körpers merkbar zu verändern, den Schmelzpunkt auf  $16^\circ$  herabdrückt. *Wt.*

Ad. Claus und R. Bayer<sup>3)</sup> haben die Untersuchung von Krüger<sup>4)</sup> über die Monochlororderivate des *o-Xylols* und ihre Beziehungen zu den Chlor-o-toluylsäuren wiederholt und seine Angaben im Allgemeinen bestätigt gefunden. Sie fanden, daß gemäß den Angaben von Krüger (l. c.) bei der Chlorirung des

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 347. — <sup>2)</sup> Beilstein's Lehrbuch, 2. Aufl., Bd. 2, S. 318. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 274, 304. — <sup>4)</sup> JB. f. 1835, S. 738 ff.

o-Xylols die beiden Monochlororderivate entstehen, welche durch die Sulfosäuren getrennt werden. Die Trennung der beiden Sulfosäuren geschieht vermittelt ihrer Baryumsalze. Die aus dem in heissem Wasser leicht löslichen Baryumsalze abgeschiedene (4)-Chlor-o-xylol-(5)-sulfosäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{ClSO}_3\text{H}$ , löst sich in 12 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur und krystallisirt aus concentrirten Lösungen in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, aus verdünnten Lösungen in langen, farblosen Nadeln oder kurzen, derben Säulchen. Die aus dem in heissem Wasser nur wenig löslichen Baryumsalze abgeschiedene (3)-Chlor-o-xylol-(6)-sulfosäure löst sich in etwa 23 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur und bildet kleine farblose, prismatische Nadelchen. Die Abspaltung der Sulfogruppen aus den beiden Säuren wurde am besten durch überhitzten Wasserdampf in Gegenwart von Schwefelsäure erreicht und die beiden so erhaltenen Chlor-o-xylole mit den von Krüger (l. c.) beschriebenen völlig identisch gefunden. Die Oxydation der Chlor-o-xylole zu den entsprechenden Chlortoluylsäuren wurde durch fünf- bis sechsständiges Erhitzen derselben mit etwa ihrem 20fachen Gewicht Salpetersäure vom spec. Gew. 1,10 im geschlossenen Rohre auf  $160^\circ$  erreicht. Aus dem bei  $191,5^\circ$  siedenden unsymmetrischen Chlor-o-xylol wurde auf diese Weise ein Gemisch zweier Säuren gewonnen, welche durch ihre Calciumsalze getrennt wurden. Entgegen den Angaben von Krüger (l. c.) ergab es sich nun, dafs aus dem leichter löslichen, mit 3 Mol. Krystallwasser in Nadeln krystallisirenden Calciumsalze die von Claus und Stapelberg (siehe vorstehendes Referat) beschriebene *p*-Chlor-o-toluylsäure vom Schmelzp.  $170^\circ$  gewonnen wird. Die aus dem schwerer löslichen, mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirenden Calciumsalze erhaltene Säure ist die *a, m*-Chlor-o-toluylsäure, deren Schmelzpunkt nicht, wie Krüger (l. c.) angiebt, bei  $166^\circ$ , sondern bei  $130^\circ$  liegt. Dieselbe Säure wurde auch noch durch directes Chloriren von o-Toluylsäure, aber mit dem Schmelzp.  $137^\circ$  erhalten. Die aus dem bei  $189,5^\circ$  siedenden benachbarten Chlor-o-xylol als einziges Oxydationsproduct gewonnene *m*-Chlor-o-toluylsäure schmilzt bei  $155^\circ$ ; sie entsteht auch neben der *a, m*-Chlor-o-toluylsäure bei der directen Chlorirung der o-Toluylsäure, aber stets in geringerer Menge als jene. Wt.

J. Beckenkamp<sup>1)</sup> hat die genaue krystallographische Bestimmung zweier Salze ausgeführt, welche von Claus und Davidsen dargestellt worden sind, nämlich des Magnesiumsalzes

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 22, 131—132.

der *a-m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure*<sup>1)</sup>,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Mg} + 8\text{H}_2\text{O}$ , und des Baryumsalzes der *m-a-m-Dinitro-o-chlor-p-toluylsäure*<sup>2)</sup>,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ . Hr.

Edmund Kloeppel. Ueber jodirte und jodosirte *p-Toluylsäuren*<sup>3)</sup>. — Auf Grund der bei der Untersuchung der Jodosobenzoësäure beobachteten Thatsachen, dafs von den drei isomeren Jodbenzoësäuren nur die *o-Jodbenzoësäure* sich zu einer Jodosoverbindung oxydiren liefs, während die *m-Jodbenzoësäure* gar keine und die *p-Jodbenzoësäure* nur bei Substitution einer Nitrogruppe im Benzolkern eine Jodosoverbindung ergab, wurde die eine der nächst höheren Homologen der Benzoësäure, die *p-Toluylsäure*, in den angedeuteten Richtungen untersucht. — Zur Gewinnung der *m-Jod-p-toluylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot \overset{1}{\text{J}} \cdot \overset{3}{\text{CH}_3}$ , wurde durch

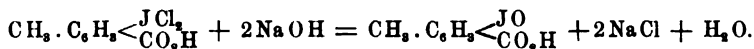
Eintragen von *p-Toluylsäure* in rothe, rauchende Salpetersäure die von Fittig und Ramsay<sup>4)</sup> beschriebene *m-Nitro-p-toluylsäure* vom Schmelzp. 188 bis 189° dargestellt. Diese wurde durch Reduction mit Zinn- und Salzsäure in die Amidosäure und letztere nach der Diazotirung mit Jodkalium in die Jodtoluylsäure übergeführt. Die anfangs röthlich gefärbte Säure wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure in mikroskopischen weifsen Prismen vom Schmelzp. 205 bis 206° erhalten. Aus Aether krystallisirt sie in langen, weifsen Nadelchen. Sie ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser fast gar nicht löslich. Beim Behandeln der Säure in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat wurde der grösste Theil verbrannt, eine Jodosoverbindung entstand nicht. Beim Eintragen der Säure in die fünffache Menge rother, rauchender Salpetersäure wurden zwei isomere *Mononitro-m-jod-p-toluylsäuren* vom Schmelzp. 162 bis 164° und 235 bis 237° erhalten. Wird dagegen die Säure mit etwa der 20fachen Menge rother, rauchender Salpetersäure bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe gekocht, so bildet sich beim Eingiefsen in viel Eiswasser ein weifser, flockiger Niederschlag, der nach dem Waschen mit Aether als Pulver vom Schmelzp. 160° zurückbleibt. Der Körper ist *Nitrojosotoluylsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{JO} \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ; er macht aus Jodkalium in der Kälte Jod frei. Diese Jodosoverbindung konnte aus dem *Jodidchlorid* der *m-Jod-p-toluylsäure* erhalten werden. Dieses scheidet sich als schwach gelblicher Niederschlag beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung der Jodtoluylsäure in Chloroform aus, welcher

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 265, 341. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 349. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 1733—1738.

— <sup>4)</sup> Ann. Chem. 168, 251.



bei 193 bis 195° schmilzt und die Zusammensetzung  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot JCl_2 \cdot CO_2H$  besitzt. Es wird beim Behandeln mit chemisch reinem Natron in unterchlorige Säure und m-Jod-p-toluylsäure gespalten. Es haben sich demnach für die m-Jod-p-toluylsäure diejenigen Resultate ergeben, welche nach dem Verhalten der beiden Jodbenzoesäuren, welche das Jod nicht in Orthostellung zur Carboxylgruppe enthalten, zu erwarten waren. — Zur Darstellung der o-Jod-p-toluylsäure wurde vom Nitro-p-toluidin,  $C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ , ausgegangen, welches nach Sandmeyer in das o-Nitro-p-Tolunitril,  $C_6H_3 \cdot CN \cdot NO_2 \cdot CH_3$ , übergeführt wurde. Das Nitril wurde durch Zinnchlorür und Salzsäure zum Amidonitril reducirt und das letztere zwei Tage lang mit überschüssigem alkoholischem Kali gekocht. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde aus der wässerigen Lösung des Rückstandes die o-Amido-p-toluylsäure ausgefällt. Die Amidosäure wurde diazotirt und durch Zusatz von Jodkalium die o-Jod-p-toluylsäure,  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot J \cdot CH_3$ , erhalten. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, allmählich röthlich werdenden Nadelchen vom Schmelzp. 127°. Das auf bekanntem Wege dargestellte Jodidchlorid der Säure, welches in gelblichen Nadeln anschiefst, wurde mit Natronlauge in der Kälte verrieben. Aus der Lösung wurde durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag erhalten, der schon in der Kälte aus Jodkalium Jod frei machte. Die entstandene o-Jodoso-p-toluylsäure,  $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot JO \cdot CH_3$ , zeigte einen unregelmässigen Schmelzpunkt. Aus wenig Wasser krystallisirt, schmolz sie bei 186° unter Zersetzung, aus viel Wasser krystallisirt schon bei 167 bis 169°. Das Jodidchlorid zerfällt also ganz glatt nach der Gleichung:



Das Natriumsalz der Jodoso-p-toluylsäure bleibt beim Eindampfen seiner Lösung in hellgelben, glänzenden Lamellen zurück und läßt sich bei 106° ohne Zersetzung trocknen. Das Silbersalz ist ein weisser, rasch gelb werdender Niederschlag, der aus Jodkalium Jod frei macht, beim raschen Erhitzen im Capillarrohr sich unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt, im offenen Tiegel jedoch ohne Gefahr und Verlust sich einäschern läßt. Demnach hat die Untersuchung für die o-Jod-p-toluylsäure das nach dem Verhalten der o-Jodbenzoesäure zu erwartende Resultat gehabt: das Jod in Orthostellung zur Carboxylgruppe läßt sich in die Jodosogruppe überführen.

Hr.

F. Klingemann<sup>1)</sup> veröffentlichte einige Beiträge zur Kenntniss der Diphenylelessigsäure. Die Untersuchung derselben wurde unternommen, einmal um die Identität der Pyroamarsäure mit der Aethyldiphenylelessigsäure festzustellen, und dann, um durch Einwirkung von Diphenylacetylchlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das Phenyldeoxybenzoin zu erhalten, um zu untersuchen, ob das in diesem Keton zwischen den beiden Phenylgruppen und der Carboxylgruppe befindliche Wasserstoffatom durch Alkyle ersetzt werden könne oder nicht. Die Darstellung der *Diphenylelessigsäure* gelingt leicht durch Reduction der Benzilsäure (50 ccm) in Eisessiglösung (200 g) mit Jodwasserstoffsäure (12 bis 13 g) und ebenso viel rothem Phosphor. Die Säure wird aus dem Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Durch Behandeln in Chloroformlösung mit Phosphorpentachlorid wird sie in das eine gelbe Flüssigkeit darstellende *Chlorid* übergeführt, welches, in ätherischer Lösung mit Anilin behandelt, in das in farblosen, bei 180° schmelzenden Nadeln umkrystallisirende *Diphenylacetanilid*,  $C_{20}H_{17}NO$ , übergeht. Das in analoger Weise erhaltene *Diphenylacetophenylhydrazid*,  $C_{20}H_{15}N_2O$ , bildet farblose, bei 168° schmelzende Nadeln. Das *Diphenylelessigsäureamid* wurde durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Chlorids gewonnen, durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das *Nitril* und dieses durch Kochen mit Jodäthyl und Natriumäthylat in das *Aethyldiphenylacetonitril*,  $C_{16}H_{13}N$ , übergeführt, welches ein farbloses, dickes, unter 13 mm Druck ohne Zersetzung bei 183° siedendes Oel darstellt und durch vierstündiges Erhitzen mit einem Gemisch von Eisessig und concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 210° zu *Aethyldiphenylelessigsäure*,  $C_{16}H_{15}O_2$ , verseift wird. Die so erhaltene *Aethyldiphenylelessigsäure* krystallisirt aus Alkohol in schönen, farnkrautähnlichen Blättchen, aus Benzol in schönen, durchsichtigen Krystallen und schmilzt bei 173 bis 174°, sie ist also mit der bei 95 bis 96° schmelzenden Pyroamarsäure nicht identisch. Der Ersatz des Wasserstoffs im Diphenylacetonitril durch die Aethylgruppe ist Verfasser später nie mehr gelungen. Bei der Einwirkung von Diphenylacetonitril auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid wurde der Hauptsache nach Triphenylmethan und nur in sehr geringer Menge *Phenyldeoxybenzoin*,  $C_{20}H_{16}O$ , in weissen, sehr leichten, in Alkohol ziemlich leicht löslichen, bei 125 bis 128° schmelzenden Nadeln erhalten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 275, 83.

Daneben entstand noch eine ganz geringe Menge *Hexaphenyläthan*,  $C_{36}H_{30}$ , in schönen, gelben, in Alkohol und Eisessig schwer löslichen, bei  $168^{\circ}$  schmelzenden Kryställchen. Zu einer weiteren Untersuchung reichte die Menge des so gewonnenen Phenyldeoxyzins nicht hin.

Wt.

E. Fiquet<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über die Condensation aromatischer Aldehyde mit Cyanessigsäure. Die Darstellung der Cyanessigsäure geschah in der Weise, daß Monochloressigsäure (1000 g) in Wasser (2 Liter) gelöst, mit Natriumbicarbonat gesättigt und bei Wasserbadtemperatur mit feingepulvertem Cyankalium (700 g) behandelt wurde. Hiernach wurde die Flüssigkeit auf  $0^{\circ}$  abgekühlt, genau die zur Sättigung des mit der gebildeten Cyanessigsäure verbundenen Alkalis nöthige Menge Salzsäure zugegeben, vom ausfallenden Chlorkalium und Chlornatrium abfiltrirt, die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume eingedampft, das jetzt aus der Lösung noch ausfallende Chlorkalium und Chlornatrium nochmals abfiltrirt und die Lösung dann im luftverdünnten Raume völlig eingeeengt. Zur völligen Reinigung wurde die so erhaltene Cyanessigsäure in das Bleisalz übergeführt, dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Cyanessigsäure nun aus ätherischer Lösung in großen, bei 69 bis  $70^{\circ}$  schmelzenden Prismen krystallisirt erhalten. Fiquet fand nun, daß beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und Cyanessigsäure auf  $180^{\circ}$  nach der Gleichung  $C_6H_5COH + CH_2(CN)COOH = C_6H_5-CH=C(CN)COOH + H_2O$  *Phenylcyanacrylsäure* entsteht, welche kleine, weiße, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Essigsäure lösliche, geruch- und geschmacklose, bei  $180^{\circ}$  schmelzende und bei 185 bis  $190^{\circ}$  sich zersetzende Krystalle bildet. Die Phenylacrylsäure nimmt kein Brom auf, beim Erwärmen mit Kalilauge giebt sie Benzoësäure und Malonsäure. Beim mehrstündigen Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 170 bis  $180^{\circ}$  wird sie wieder in Benzaldehyd und Cyanessigsäure übergeführt. Der beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Phenylcyanacrylsäure sich bildende *Phenylcyanacrylsäure-Aethyläther*,  $C_6H_5-CH=C(CN)COOC_2H_5$ , krystallisirt in schönen, farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure löslichen, bei  $51^{\circ}$  schmelzenden und sich gegen  $350^{\circ}$  zersetzenden Nadeln. Der analog dargestellte *Phenylcyanacrylsäure-Methyläther*,  $C_6H_5-CH=C(CN)COOCH_3$ , ist ebenfalls in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure löslich, schmilzt bei  $80^{\circ}$

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 29. 433.

und bildet klinorhombische, tafelförmige Prismen. Das Axenverhältniß ist  $a : b : c = 1,5023 : 1 : 2,3610$ , der Prismenwinkel  $= 98^{\circ} 37'$ . Die meisten Krystalle zeigen nur die Prismenflächen  $p$  und  $m$ , einige eine hintere Hemipyramide  $b\frac{1}{2}$  und ein Orthopinakoid  $h'$ . Gemessene Winkel sind:  $p : m = (001) : (110) = 85^{\circ} 12'$ ;  $m : b\frac{1}{2} = (110) : (111) = 20^{\circ} 3'$ ;  $p : h' = (100) : (001) = 81^{\circ} 29'$ ;  $m : m = (110) : (110) = 112^{\circ} 6'$ ;  $h' : b\frac{1}{2} = (100) : (111) = 60^{\circ} 48'$ . Durch Einwirkung von Ammoniakgas auf den Phenylcyanacrylsäure-Aethyläther erhält man eine aus 1 Mol. *Phenylcyanacrylsäureamid* und 1 Mol. *Phenylcyanacrylsäure-Aethyläther* bestehende Doppelverbindung, welche in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure lösliche, bei  $187^{\circ}$  schmelzende Krystalle bildet. Durch rauchende Salpetersäure wird die Phenylcyanacrylsäure zu p-Nitrobenzoesäure vom Schmelzp.  $238^{\circ}$  oxydirt. Beim Behandeln von Phenylcyanacrylsäure mit Phosphorpentachlorid entsteht ein Gemisch von Phosphoroxchlorid und Benzylidencyanacetylchlorid, welches letztere aber nicht im reinen Zustande gewonnen werden konnte. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt auf  $185$  bis  $190^{\circ}$  spaltet die Phenylcyanacrylsäure Kohlensäure ab und verwandelt sich in das *Cinnamenylnitril*,  $C_6H_5-CH=CH-CN$ , welches eine unter  $280$  mm Druck bei  $158$  bis  $159^{\circ}$  und unter  $760$  mm Druck bei  $254$  bis  $256^{\circ}$  siedende farblose Flüssigkeit vom spec. Gew.  $1,037$  darstellt. Beim Behandeln des Cinnamenylnitrils in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak erhält man *Sulfocinnamid*,  $N(-C_6H_4S, =H_2)$ , in gelben, in Wasser löslichen und bei  $112^{\circ}$  schmelzenden Blättchen. Leitet man Salzsäuregas in ein siedendes Gemisch von Cinnamenylnitril und Wasser, so entsteht Zimmtsäure, und behandelt man Cinnamenylnitril in der Wärme mit Kalilauge von  $36^{\circ}$  Bé., so entsteht zimmtsäures Kalium. Brom verbindet sich mit dem Cinnamenylnitril zu dem *Phenyldibrompropionylnitril*,  $C_6H_5-CHBr-CHBr-CN$ , welches eine dicke, gelbliche Flüssigkeit ohne ausgesprochenen Geruch darstellt. Von den Salzen der Phenylcyanacrylsäure krystallisirt das *Natriumsalz*,  $C_6H_5-CH=C(CN)COONa$ , in kleinen, weissen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslichen Nadeln, das *Silbersalz*,  $C_6H_5-CH=C(CN)COOAg$ , in kleinen, mikroskopischen Nadeln, das *Kupfersalz*,  $[C_6H_5-CH-C(CN)COO]_2Cu$ , in schönen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln. Ebenso wie Benzaldehyd reagirt auch m-Toluylaldehyd bei  $150$  bis  $160^{\circ}$  mit Cyanessigsäure unter Bildung von *m-Kresylcyanacrylsäure*,  $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOH$ , welche in weissen, bei  $156^{\circ}$  schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol leicht löslichen Krystallen erhalten wird und

beim Erhitzen mit Kalilauge von 36° Bé. Toluylsäure vom Schmelzp. 105° liefert. Der durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Kresylcyanacrylsäure dargestellte *m*-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther,  $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOC_2H_5$ , krystallisirt in langen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol sehr leicht löslichen, bei 85° schmelzenden Nadeln. Der in gleicher Weise gewonnene *m*-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther,  $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOCH_3$ , bildet feine, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Benzol leicht lösliche, bei 95° schmelzende Nadeln. Wird die Kresylcyanacrylsäure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie Kohlensäure ab und verwandelt sich in das eine unter 30 mm Druck bei 170° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,03 darstellende *m*-Methylcinnamenylnitril,  $C_6H_4(CH_3)-CH=CH-CN$ , welches durch Kalilauge in der Wärme zu der *m*-Methylzimmtsäure vom Schmelzp. 110 bis 111° verseift wird. Die beim Erhitzen von Cyanessigsäure mit p-Toluylaldehyd entstehende *p*-Kresylcyanacrylsäure,  $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOH$ , gleicht in ihren Eigenschaften völlig der *m*-Säure, sie schmilzt bei 214°. Der *p*-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther,  $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOC_2H_5$ , krystallisirt in schönen, bei 94° schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Essigsäure löslichen Nadeln, der *p*-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther,  $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOCH_3$ , in feinen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol löslichen, bei 110 bis 112° schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen auf circa 220° verwandelt sich die *p*-Kresylcyanacrylsäure unter Kohlensäureabspaltung in das *p*-Methylcinnamenylnitril,  $C_6H_4(CH_3)-CH=CH-CN$ , welches in Alkohol und Benzol lösliche, in Wasser unlösliche, bei 79 bis 80° schmelzende Krystalle bildet und durch Kalilauge in der Wärme zu der *p*-Methylzimmtsäure vom Schmelzp. 197° verseift wird. Die endlich durch Erhitzen von Cyanessigsäure mit o-Toluylaldehyd auf ca. 200° entstehende *o*-Kresylcyanacrylsäure,  $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOH$ , ähnelt in ihrem Aussehen mehr der *p*-Säure als der *m*-Säure. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol und schmilzt bei 202°. Der *o*-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther,  $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOC_2H_5$ , krystallisirt in weissen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol löslichen, bei 60° schmelzenden Nadeln, der *o*-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther,  $C_6H_4(CH_3)-CH=C(CN)COOCH_3$ , ebenfalls in weissen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol löslichen, bei 89 bis 90° schmelzenden Nadeln. Das beim Erhitzen der *o*-Kresylcyanacrylsäure unter Kohlensäureabspaltung entstehende *o*-Methylcinnamenylnitril wird durch Kalilauge zu der

o-Methylzimmtsäure vom Schmelzp.  $169^{\circ}$  verseift. Die beim Erhitzen von p-Nitrobenzaldehyd mit Cyanessigsäure auf 160 bis  $170^{\circ}$  sich bildende *p-Nitrophenylcyanacrylsäure*,  $C_6H_4(NO_2)-CH=C(CN)COOH$ , krystallisirt in kleinen, weissen, bei  $208^{\circ}$  schmelzenden Blättchen, der *Aethyläther*,  $C_6H_4(NO_2)-CH=C(CN)COOC_2H_5$ , in feinen, weissen, in Alkohol sehr leicht löslichen, bei 169 bis  $170^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Die in gleicher Weise gewonnene *o-Nitrophenylcyanacrylsäure*,  $C_6H_4(NO_2)-CH=C(CN)COOH$ , ist in Alkohol sehr leicht löslich und schmilzt bei 226 bis  $228^{\circ}$ . Die *m-Nitrophenylcyanacrylsäure*,  $C_6H_4(NO_2)-CH=C(CN)COOH$ , endlich bildet kleine, weisse, in Alkohol sehr leicht lösliche, bei 214 bis  $216^{\circ}$  schmelzende Krystalle. Die beim Erhitzen von Cyanessigsäure mit Zimmtaldehyd sich bildende *Cinnamenylcyanacrylsäure*,  $C_6H_5-CH=CH-CH=C(CN)COOH$ , wird in gelben, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Benzol löslichen, bei  $212^{\circ}$  schmelzenden Krystallen erhalten. Sie wird beim Erhitzen mit Kalilauge von  $36^{\circ}$  Bé. unter Bildung von Zimmtsäure und beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure unter Bildung von p-Nitrobenzoesäure vom Schmelzp.  $238^{\circ}$  gespalten. Der *Cinnamenylcyanacrylsäure-Aethyläther*,  $C_6H_5-CH=CH-CH=C(CN)COOC_2H_5$ , krystallisirt in grossen, gelblichen, in Wasser unlöslichen, bei 118 bis  $120^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, der *Cinnamenylcyanacrylsäure-Methyläther*,  $C_6H_5-CH=CH-CH=C(CN)COOCH_3$ , in gelblichen, in Wasser unlöslichen, bei  $145^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet die Cinnamenylcyanacrylsäure Kohlensäure ab unter Bildung von *Cinnamenylacrylsäurenitril*, welches eine farblose, unter 285 mm Druck bei  $159^{\circ}$  und unter gewöhnlichem Druck bei  $285^{\circ}$  siedende Flüssigkeit darstellt, die sich unter Braunfärbung an der Luft oxydirt. Das Cinnamenylacrylsäurenitril wird durch Brom in das eine zähe Flüssigkeit darstellende *Tetrabromphenylvaleriansäurenitril* umgewandelt. Durch Erhitzen mit Kalilauge von  $36^{\circ}$  Bé. wird das Cinnamenylcyanacrylsäurenitril zu *Cinnamenylacrylsäure*,  $C_{11}H_{10}O_2$ , verseift, welche aus Petroläther in schönen, charakteristischen, bei 165 bis  $166^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Von den Salzen der Cinnamenylcyanacrylsäure ist das *Silbersalz*,  $C_6H_5-CH=CH-CH=C(CN)COOAg$ , amorph und unlöslich in Wasser, das *Kupfersalz*,  $[C_6H_5-CH=CH-CH=C(CN)COO]_2Cu$ , ein grünlichgelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Die Versuche zeigen, dass die Cyanessigsäure sich in gleicher Weise wie die Essigsäure mit den Aldehyden verbindet. Das Vorhandensein der Cyangruppe scheint die Reaction noch zu begünstigen, da es genügt, das Ge-

misch von Aldehyd und Cyanessigsäure zu erhitzen, um die Verbindung herbeizuführen, während die Essigsäure sich mit den Aldehyden nur beim Erhitzen im geschlossenen Rohre oder in Gegenwart von Chlorzink verbindet. Wt.

C. Liebermann und H. Finkenbeiner. Ueber optisch actives Zimmtsäuredichlorid<sup>1)</sup>. — Durch die Strychninmethode kann das Zimmtsäuredichlorid in zwei optisch active Componenten gespalten werden. Man wendet zweckmäfsig 2 Mol. Zimmtsäuredichlorid auf 1 Mol. Strychnin an. Da aus der alkoholischen Lösung eine freiwillige Ausscheidung des Strychninsalzes nicht eintritt, so wird dieselbe durch Einstreuen einiger Krystalle Strychninsalz des Zimmtsäuredibromids herbeigeführt. Durch viermaliges Umkrystallisiren wird ein Rechtszimmtsäurechlorid vom Drehvermögen  $\alpha_D = +67,3^\circ$  erhalten, während es noch nicht gelungen ist, das Drehvermögen der Linkssäure höher als  $-44^\circ$  zu bringen. Hz.

C. Liebermann. Ueber das optische Drehungsvermögen des Zimmtsäuredibromids<sup>2)</sup>. — L. Meyer<sup>3)</sup> hatte auf Veranlassung des Verfassers bereits gezeigt, dafs Zimmtsäuredibromid durch Strychnin in optisch active Componenten zerlegt werden kann. Diese Erscheinung ist weiter verfolgt worden, und es ist gelungen, ein Rechtsdibromid vom Drehvermögen  $\alpha_D = +68,3^\circ$  und ein Linksdibromid von  $\alpha_D = -45,8^\circ$  darzustellen. Ausführlich wird die beste Methode zur Spaltung des Bromids beschrieben, wobei sich als geeignete Mischungsverhältnisse 20 g Zimmtsäuredibromid, 400 ccm absoluter Alkohol, 11 g Strychnin, 220 ccm absoluter Alkohol erwiesen. Die Krystallisation nimmt längere Zeit in Anspruch. Zur Darstellung der strychninfreien Säure aus dem Salz wurde letzteres mit Wasser und Salzsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Da das Zimmtsäuredibromid zwei ungleichartige asymmetrische Kohlenstoffatome besitzt, so sind vier active und zwei racemische Säuren möglich, worauf bei weiterer Untersuchung besonders geachtet werden soll. — Aehnlich, nur einfacher als bei dem Zimmtsäuredibromid, liegen die Verhältnisse bei den Dibromiden der Fumar- und Maleinsäure. Diese in analoger Weise zu zerlegen, gelang nicht. Das Fumarsäuredibromid hat nur eine geringe Neigung zur Bildung krystallisirter neutraler Alkaloidsalze, dagegen entstehen leicht schwer lösliche saure Salze. Analysirt wurden die sauren Salze mit Strychnin, Brucin, Cocaïn und Cotarnin. Hz.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 883—884. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 245—252. — <sup>3)</sup> Ber. 25, 3121.

C. Liebermann und A. Hartmann. Ueber die optisch activen Zimmtsäuredibromide<sup>1)</sup>. — Die fractionirte Trennung der optisch activen Zimmtsäuredibromide mittelst der Strychninsalze<sup>2)</sup> ergab eine Rechtssäure, deren Drehvermögen  $\alpha_D = +67$  bis  $67,5^\circ$  ist. Die Linkssäure besitzt ein Drehvermögen  $\alpha_D = -65,7^\circ$ . Im Besitz der Strychninsalze der hochdrehenden Säuren kann man die Zerlegung des racemischen Dibromides wesentlich beschleunigen, indem man zu einer Lösung von 20 g inactiver Säure, 11,2 g Strychnin und 312 ccm Alkohol einige Krystalsplitter der Strychninsalze setzt; indem man dies mehrere Male wiederholt, gelangt man bald zu den reinen Salzen. Die letzten Salzmen gen können in dieser Weise nicht aus der Mutterlauge erhalten werden, sondern es empfiehlt sich dann, die Säuren, wie früher angegeben<sup>3)</sup>, aus der Lösung frei zu machen. In einer Lösung bereits höher drehender Säure (z. B. von  $40$  bis  $50^\circ$ ) wirkt das Einstreuen des gleichnamigen Strychninsalzes fast momentan, so daß diese Erscheinung als Vorlesungsversuch dienen kann. Aufser den neutralen Strychninsalzen, wie sie stets zur Abscheidung kommen,  $C_{21}H_{22}N_2O_2 + C_9H_8Br_2O_2$ , sind auch noch die sauren Salze  $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2C_9H_8Br_2O_2$  bekannt. Wahrscheinlich existiren auch noch höher saure Salze von der Zusammensetzung  $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 4C_9H_8Br_2O_2$ . — Zur Charakterisirung des *Rechtszimmtsäuredibromides* wurden einige Ester dargestellt. — In der vorhin citirten Arbeit war die Möglichkeit angedeutet worden, daß es nicht nur zwei, sondern sogar vier optisch active Zimmtsäuredibromide giebt; nach den bisherigen Versuchen scheinen aber nur zwei active Formen zu existiren. Hz.

E. Erlenmeyer jun.<sup>4)</sup> machte weitere Mittheilungen über die von ihm<sup>5)</sup> ausgeführte *Trennung des Zimmtsäuredibromides in optisch active Componenten*. Beim Zusammenbringen von (2 Mol.) Zimmtsäuredibromid (10 g) und (1 Mol.) Cinchonin (5 g) in kaltem absolutem Alkohol (30 ccm) erhielt er im Gegensatz zu dem bei der Einwirkung von 1 Mol. Cinchonin auf 1 Mol. Zimmtsäuredibromid erhaltenen inactiven Salze ein krystallinisches Cinchoninsalz, welches beim Zersetzen *linksdrehendes Zimmtsäuredibromid* ergab. Beim Eingießen der alkoholischen Lösung in Wasser schied sich dann ein flockiger Niederschlag ab, welcher aus freiem *rechtsdrehendem Zimmtsäuredibromid* und einem Cinchoninsalz bestand, aus welchem ebenfalls *rechtsdrehendes Zimmtsäuredibromid*

<sup>1)</sup> Ber. 26, 829—833. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 245. — <sup>3)</sup> Vgl. vorstehendes Ref.

— <sup>4)</sup> Ber. 26, 1659. — <sup>5)</sup> Ann. Chem. 271, 137; JB. f. 1892, S. 1981 ff.



gewonnen wurde. Die Mengen der beiden erhaltenen optisch activen Dibromide sind hierbei stets wechselnde, doch überwiegt stets die Menge des rechtsdrehenden Dibromids. Während Verfasser bei der Behandlung der Phenylbrommilchsäure mit Cinchonin niemals das Auftreten des Cinchoninsalzes der inactiven Säure beobachten konnte, scheint sich dieses Salz bei dem Zimmtsäuredibromid hauptsächlich zu bilden. Der Vorgang der Trennung von Säuren mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Cinchonin scheint derart zu sein, daß sich zunächst immer das Cinchoninsalz der inactiven Säure bildet und dieses Salz dann durch die Wirkung des Lösungsmittels in die Salze der Rechts- und Linkssäure zerfällt. Wt.

W. Karsten<sup>1)</sup> berichtete im Anschluß an die Arbeiten von Liebermann und Hartmann<sup>2)</sup> über die *Condensation der Zimmtsäure mit Toluol und m-Xylol*, wobei er an Stelle der von jenen durch Condensation der Zimmtsäure mit Benzol erhaltenen Diphenylpropionsäure Phenyltolyl- und Phenylxylolpropionsäure erhielt. Dagegen konnten die der Phenylen- und diphenyldipropionsäure entsprechenden Säuren, bei welchen 2 Mol. Zimmtsäure sich mit 1 Mol. Kohlenwasserstoff verbinden, hier nicht gewonnen werden, und ebenso wenig auch dem Phenylhydrindon entsprechende indifferente Producte. Die *Phenyltolylpropionsäure*,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_5-), \text{CHCH}_2\text{COOH}$ , wurde durch zehnstündiges Erhitzen von Zimmtsäure (5 g) mit Toluol (100 g) unter Zusatz von Schwefelsäure (5 g) auf dem Wasserbade, Abgießen des das Condensationsproduct enthaltenden Toluols von den am Boden befindlichen Sulfosäuren, Abdestilliren des Phenols, Lösen des Rückstandes in Soda und Zersetzen der Sodälösung mit Salzsäure als leichtes weißes, krystallinisches, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliches, bei 145 bis 146° schmelzendes Pulver erhalten. Der *Methyläther*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{CH}_3$ , bildet ein selbst in der Kälte nicht erstarrendes Oel. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Ag}$ , ist ein flockiger, wenig lichtempfindlicher, weißer Niederschlag. Das *Calciumsalz*,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2\text{Ca}$ , krystallisirt in mikroskopischen, weißen Blättchen. Bei der Oxydation in Sodälösung mit Kaliumpermanganat wird die Phenyltolylpropionsäure in das bei 56 bis 57° schmelzende Phenyl-p-tolylketon und die bei 194° schmelzende p-Benzoylbenzoësäure übergeführt und damit nachgewiesen, daß sie  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -p-tolylpropionsäure ist. Die

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1579. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 1912 ff.; f. 1892, S. 1959 ff.; Ber. 25, 957 u. 2124.

analog der Phenyltolylpropionsäure dargestellte *Phenylxylylpropionsäure*,  $[\text{C}_6\text{H}_5-, (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3-]\text{CHCH}_2\text{COOH}$ , wird als krystallinischer, bei 111 bis 112° schmelzender, in allen üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser löslicher Niederschlag erhalten. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Ag}$ , und das *Calciumsalz*,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2\text{Ca}$ , sind in Wasser unlöslich. Bei der Oxydation der Phenylxylylpropionsäure in Sodalösung mit Kaliumpermanganat erhält man je nach der Menge des zugesetzten Oxydationsmittels zwei Säuren, Phenylcarboxytolylpropionsäure und Phenyldicarboxyphenylpropionsäure. Die *Phenylcarboxytolylpropionsäure*,  $[\text{C}_6\text{H}_5-, \text{HOOC}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_3-]\text{CHCH}_2\text{COOH}$ , entsteht, wenn man zu der in Soda gelösten Phenylxylylpropionsäure so lange unter Erwärmen Kaliumpermanganat hinzusetzt, bis die Entfärbung eine langsame wird und nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Braunsteins mit Salzsäure ansäuert. Sie bildet ein krystallinisches, weißes, bei 252° schmelzendes, in Alkohol leicht, in siedendem Benzol wenig, in kaltem Benzol und Wasser nicht lösliches Pulver. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ag}_2$ , ist ein weißer, flockiger, ziemlich lichtempfindlicher Niederschlag. Das *Calciumsalz* hat die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca}$ . Die *Phenyldicarboxyphenylpropionsäure*,  $[\text{C}_6\text{H}_3-, (\text{COOH})_2\text{C}_6\text{H}_3-]\text{CHCH}_2\text{COOH}$ , wird erhalten, wenn man die Oxydation der Phenylxylylpropionsäure mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung fortsetzt oder auch, wenn man die Phenylcarboxytolylpropionsäure in Sodalösung mit Kaliumpermanganat kocht. Sie schmilzt bei 218° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, weniger leicht in kaltem Wasser. Das Calcium- und Baryumsalz haben die Formeln  $(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Ca}_3$  bzw.  $(\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Ba}_3$ . Wt.

Rud. Müller. Beiträge zur Kenntniss der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure<sup>1)</sup>. — Rud. Müller<sup>1)</sup> suchte bei der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure geometrische Isomerie aufzufinden, was ihm aber bis jetzt nicht gelungen ist. Nach seinen Untersuchungen macht die Darstellung der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{COOH}$ , nach dem Verfahren von Ogliastro<sup>2)</sup>, keine Schwierigkeiten und bildet sich hierbei beim Einhalten einer Temperatur von etwa 150° sicher die  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure nur in einer einzigen Configuration vom Schmelzp. 172°. Um nun zur zweiten geometrischen Isomeren zu gelangen, wurde versucht, Bromwasserstoff an die  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure anzulagern und wieder abzuspalten. Bei gewöhnlicher Temperatur wird die  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure durch bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure nicht verändert. Beim Erhitzen aber von

<sup>1)</sup> Ber. 26, 659—665. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 8, 429.

$\alpha$ -Phenylzimmtsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 125° erhält man in verfilzten zarten, bei 185° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht löslichen Nadeln krystallisierende  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenylzimmtsäure,  $C_6H_5-CHBr-CH(C_6H_5)COOH$ , welche beim Neutralisiren in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali bei der geringsten Erwärmung nach der Gleichung  $C_6H_5-CHBr-CH(C_6H_5)COOK = KBr + CO_2 + C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$  in Bromkalium, Kohlensäure und Stilben zerfällt. Die darauf versuchte Addition von Brom an  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure gelang auf keine Weise. Hierauf wurde nach dem Vorgange von Cabella<sup>1)</sup> die  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure vom Schmelzp. 172° durch Sättigen ihrer methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in den prachtvolle, grofse, weiche, farblose, bei 77 bis 78° schmelzende Nadeln darstellenden  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methyläther übergeführt und dieser in Chloroformlösung durch Behandeln in der Wärme mit einer siedenden Lösung von Brom und Chloroform in das ebenfalls schon von Cabella (l. c.) beschriebene  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür,  $C_6H_5-CHBr-CBr(C_6H_5)COOCH_3$ , umgewandelt, welches schöne, derbe, in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform schwer lösliche, bei 111° schmelzende Tafeln bildet. Wird dieses  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür (1 Mol.) in warmer alkoholischer Lösung mit alkoholischem Kali (1 Mol.) behandelt, so erhält man unter Abscheidung von Bromkalium neben einer geringen Menge von Monobromstilben  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenylzimmtsäure-Methyläther,  $C_6H_5-CBr=C(C_6H_5)COOCH_3$ , in weifsen, büschelförmig verwachsenen, in Weingeist und Aether auferordentlich leicht löslichen, bei 70° schmelzenden Nadeln. Durch Verseifung dieses Methyläthers mit alkoholischem Kali die freie  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenylzimmtsäure zu gewinnen, gelang nicht, indem durch das alkoholische Kali sofort das Brom herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt wurde. Es entstand demnach sofort  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure vom Schmelzpunkte 172°. Wurde das bei 111° schmelzende  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür anstatt mit 1 Mol. sofort mit 3 Mol. alkoholischem Kali in der Wärme behandelt, so wurde das Kaliumsalz der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure erhalten. Endlich wurde noch versucht, in dem bei 70° schmelzenden  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenylzimmtsäure-Methyläther das Bromatom durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung zu ersetzen und hierbei wieder der gewöhnliche  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methyläther vom Schmelzp. 77 bis 78° gewonnen. Schliesslich

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, S. 1299 ff.

wurde das bei der Einwirkung von 1 Mol. alkoholischem Kali auf das  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür als Nebenproduct entstehende *Monobromstilben* nach der Gleichung:  $C_6H_5-CH=C(C_6H_5)COOK + Br_2 = C_6H_5-CHBr-CBr(C_6H_5)COOH = KBr + CO_2 + C_6H_5-CH=CBr-C_6H_5$  auch durch Eintragen von Brom in eine bei 40 bis 45° gesättigte wässrige Lösung von  $\alpha$ -phenylzimmtsäurem Kalium erhalten. Es wurde aus dem Reactionsproduct mit Aether extrahirt und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers als ganz schwach gefärbtes dickliches Oel, welches nach längerem Stehen zu Prismen erstarrt, die zwischen 22 und 25° schmelzen. Wt.

Emil Erlenmeyer jun. Ueber Benzoylamidozimmtsäure und deren Aethylester <sup>1)</sup>. — *Benzoylamidozimmtsäure* ist erhältlich aus dem Lactimid durch Aufnahme von Wasser. Die Ueberführung geschieht durch wässrige Alkalien. 1 Mol. Lactimid, in der 100fachen Gewichtsmenge Wasser suspendirt, wird mit einer Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Aetznatron in der 10fachen Menge Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dann die heiße Lösung mit Salzsäure gefällt. Der so erhaltene Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen Prismen. Zwischen 210 bis 228° tritt Zersetzung ein. Mineralsäuren und Alkalien spalten in Benzamid und Phenylbrenztraubensäure. Kaliumpermanganat oxydirt zu Bittermandelöl. Der Aethylester entsteht: 1. aus dem Lactimid mit Alkohol und Schwefelsäure. Feine Nadeln, die bei 149° schmelzen. Mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron erhitzt, bildet sich Lactimid; 2. durch Condensation von Benzaldehyd mit Hippursäureester. Als Condensationsmittel dient met. Natrium. Die Componenten werden in ätherischer Lösung zusammengebracht unter Zusatz von einigen Tropfen absolutem Alkohol. Das Reactionsproduct zeigt dasselbe Verhalten wie der oben beschriebene Ester. L. H.

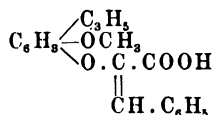
Emil Erlenmeyer jun. Ueber Benzoylamidophenylpropionsäure (Benzylhippursäure) und ihre Spaltung in Phenylalanin und Benzölsäure <sup>2)</sup>. — Die  $\alpha$ -Benzoylamidophenylpropionsäure erhält man, wenn man Benzoylamidozimmtsäure, die in der zehnfachen Menge Wasser suspendirt ist, mit 2 proc. Natriumamalgam reducirt. Die Lösung wird in der Wärme fractionirt gefällt. Die erste Fällung enthält außer der reducirten Säure auch noch nicht reducirte. Zur Trennung wird entweder letztere durch Essigsäureanhydrid in ihr Lactimid übergeführt oder durch Kochen mit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 275, 8—13. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 13—20.

Natronlauge in die in Wasser leicht löslichen Säuren, Phenylbrenztraubensäure und Benzoëssäure, unter Bildung von Ammoniak übergeführt. Die reducirte Säure ( $C_{16}H_{15}NO_2$ ) ist aus Alkohol umkrystallisirbar und schmilzt bei 182 bis 183°, sie bildet kein Lactimid mit Essigsäureanhydrid und wird auch nicht durch dieses unter Abspaltung von Benzoëssäure zersetzt. Die nicht reducirte Säure hat die Zusammensetzung ( $C_{16}H_{13}NO_2$ ). Durch Natronlauge 1 : 10, Schwefelsäure 1 : 3 und Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° tritt keine Spaltung ein. Erhitzt man dagegen mit concentrirter Salzsäure 15 Stunden im Rohr auf 150°, so bildet sich salzsaures *Phenylalanin* und Benzoëssäure.

L. H.

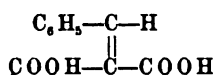
Michele Denozza. Sugli acidi isoeugenolglicolico ed eugenolcinnamico<sup>1)</sup>. — Die Isoeugenolglycolsäure wurde durch Erwärmen von Eugenolglycolsäure mit Kali und absolutem Alkohol während 24 Stunden auf 100° dargestellt. Nach dem Entfernen des Alkohols und Ansäuern wurde die unveränderte Säure mit Wasserdampf übergetrieben und die Isosäure mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt. Die *Isoeugenolglycolsäure* wurde so als sternförmige Krystalle vom Schmelzp. 116° erhalten. Sie löst sich in 172 Thln. Wasser und ist im Ganzen löslicher als ihr Isomeres. Ihre Identität wurde durch Analyse, Molekulargewichtsbestimmung und Vergleichung mit der nach Tiemann<sup>2)</sup> dargestellten festgestellt. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. Der *Methyläther*, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung erhalten, bildet weiße Krystalle vom Schmelzp. 90°, während der entsprechende Aether der isomeren Säure nur als Syrup erhalten werden konnte. Das aus dem Methyläther durch Digeriren mit starkem Ammoniak während mehrerer Tage erhaltene *Amid* schmilzt bei 213°. Die *Nitroisoeugenolglycolsäure* bildet rothgelbe Krystalle vom Schmelzp. 105°. Sie wird am besten in essigsaurer Lösung mit Säure von 37° Bé. und 24 stündigem Stehenlassen dargestellt. — *Diisoeugenol*, Schmelzp. 175°, wurde erhalten, als das nach der Methode von Tiemann erhaltene Reactionsproduct angesäuert und dann mit Wasserdampf abgetrieben wurde. — Die *Eugenolzimmtsäure*,



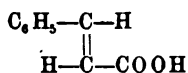
<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 553—559. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 2875.

wurde durch Erwärmen von Natrium Eugenolglycolat, Benzaldehyd und Acetanhydrid auf 160° erhalten. Die Säure bildet schwach gelbe Krystalle vom Schmelzp. 142°, die sehr schwierig zu reinigen sind, ist wenig in kaltem, reichlich in heißem Benzol löslich und in Wasser und Essigsäure unlöslich. Von Salzen wurden das Natrium-, das Silber- und das Baryumsalz dargestellt. Letzteres enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Ldt.

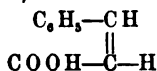
C. Liebermann<sup>1)</sup> berichtete über eine *neue Synthese der Allozimmtsäure*. Er wies nach, daß die von Claisen und Crismer<sup>2)</sup> und von Fittig und Stuart<sup>3)</sup> zuerst beschriebene *Benzalmalonsäure*, welche zweifellos die Raumformel



besitzt, nicht, wie Claisen und Crismer (l. c.) angeben, beim Erhitzen auf 195° quantitativ in Zimmtsäure und Kohlensäure zerfällt, sondern daß sich auch gleichzeitig etwas *Allozimmtsäure*<sup>4)</sup> bildet, welche durch den Schmelzp. 67 bis 68°, Krystallform, und das saure Anilinsalz als solche mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Hiermit ist ein positiver Beweis für die Richtigkeit der aus der van't Hoff-Wislicenus'schen Theorie abgeleiteten Raumformeln für die Zimmtsäure,



und für die Allozimmtsäure,

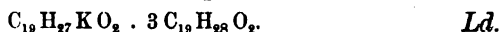


erbracht, und zwar ist das Formelverhältniß der beiden Säuren zu einander um so sicherer festgestellt, als die Zimmtsäure niemals in die Allozimmtsäure übergeht, und daher von einer Entstehung der Allozimmtsäure aus der Zimmtsäure bei der Spaltung der Benzalmalonsäure keine Rede sein kann. Wt.

H. Mach. Untersuchungen über Abietinsäure<sup>5)</sup>. — Die aus Colophonium nach verschiedenen Methoden dargestellten Säuren sind identisch. Keine der bisher für die *Abietinsäure* aufgestellten Formeln ist richtig, weil immer mehr oder weniger unreine Präparate untersucht wurden. Die reine Säure schmilzt bei 153 bis

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1571. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, S. 968 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, S. 1116 ff. — <sup>4)</sup> JB. f. 1890, S. 1884 ff.; f. 1891, S. 1910 ff. — <sup>5)</sup> Monatsh. Chem. 14, 186–201.

154<sup>0</sup>. Durch die Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung ist die Formel  $C_{19}H_{23}O_2$  für die Abietinsäure sehr wahrscheinlich gemacht, sie soll durch die Analyse von Derivaten noch erhärtet werden. Ein Kaliumsalz entspricht der Formel



### Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Alfred Einhorn und Richard Willstätter. Ueber die Hexahydrosalicylsäure<sup>1)</sup>. — Einhorn und Willstätter beschreiben eine durch Reduction von Salicylsäure oder Anthranilsäure in amylalkoholischer Lösung mit Natrium erhaltene Säure vom Schmelzp. 105<sup>0</sup>, welche aus Wasser in farblosen, wohlausgebildeten Nadeln oder vierseitigen Prismen krystallisiert, und sprechen dieselbe als *Hexahydrosalicylsäure* an. Eine Reihe von Amido- und Oxysäuren lieferten in gleicher Weise Reductionsproducte, über welche später berichtet werden soll. (Verfasser erhielten später durch Reduction von Salicylsäure nur normale Pimelinsäure, welche bei 105<sup>0</sup> schmilzt. Hexahydrosalicylsäure konnte auf diesem Wege nicht wieder erhalten werden. Anm. d. Ref.) *Mg.*

P. W. Hofmann in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung reiner Salicylsäure<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 65 131 vom 19. März 1892. — Die rohen Salicylsäurelaugen werden unter Erwärmen so lange mit einer Zinnchlorürlösung versetzt, bis die sich oben abtrennende Flüssigkeit wasserhell geworden ist. Diese von dem öligen Bodensatz getrennte Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene *Salicylsäure* ausgeschleudert und gewaschen. Die ausgeschleuderte Flüssigkeit, sowie weitere Auskochungen des öligen Bodensatzes können weiter auf Salicylsäure und Zinn verarbeitet werden. *Sd.*

P. W. Hofmann in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Reinigung von organischen Säuren und Phenolen<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 67 696 vom 27. März 1892. — Das Verfahren der Reinigung von Salicylsäure in Lösung mit Zinnchlorür<sup>4)</sup> kann auch auf die Reinigung von anderen Säuren (m- und o-Kresotinsäuren, der Anissäure, Vanillinsäure, Veratrinsäure und Protocatechinsäure) und von Phenolen (wie Resorcin) ausgedehnt werden. — Nach

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2913—2914. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 70. — <sup>3)</sup> Daselbst, Ref. 518.

— <sup>4)</sup> Daselbst, Ref. 70; D. R.-P. Nr. 65 131 vom 19. März 1892.

einem Zusatzpatent<sup>1)</sup> desselben kann in dem vorstehenden Verfahren das Zinnchlorür auch durch andere lösliche Zinnsalze (Zinnsulfat) ersetzt werden. Sd.

H. Lajoux und A. Grandval<sup>2)</sup> berichteten über die *Darstellung und Eigenschaften der Quecksilbersalicylate*. Das *normale Mercurisalicylat*,  $[C_6H_4(OH)COO]_2Hg$ , entsteht beim Fällen eines Mercurisalzes mit normalem Natriumsalicylat in der Kälte und ist ein weißer, in Wasser nicht, in Lösungen von Chlornatrium, Cyankalium und Jodkalium leicht löslicher Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich in Salicylsäure und basisches Salz. Das *basische Mercurisalicylat*,  $C_6H_4(-O-, -COO-)Hg$ , entsteht außer, wie eben angegeben, noch beim Kochen von Salicylsäure mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, indem Salicylsäure in siedendes Wasser eingetragen und unter Rühren die correspondirende Menge frisch gefällten Quecksilberoxyds hinzugegeben wird. Es ist ein weißes, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlösliches Pulver, welches sich unter dem Einflusse der Hitze in Wasser, Kohlensäure, Phenol, Quecksilber etc. zersetzt. In Wasser aufgeschlämmt und der Einwirkung eines Stromes von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, verändert es langsam die Farbe, indem es sich anfangs citronengelb, dann braun und schliesslich schwarz färbt. In der Hitze geht diese Farbenänderung sehr viel rascher vor sich. Schwefelalkalien und ebenso Ammoniak und Natronlauge lösen das basische Mercurisalicylat leicht auf. In Chlornatrium- und Jodkaliumlösungen löst es sich leichter in der Wärme als in der Kälte. Alle diese Lösungen enthalten auch in der Wärme das Salz unverändert. Durch concentrirte Salzsäure wird es vollständig zersetzt, und auch in Cyankalium löst es sich nur unter Zersetzung auf. Wz.

B. Fischer und B. Grützner<sup>3)</sup> beschrieben einige von ihnen dargestellte *basische Wismuthsalze*. Nach ihren Versuchen gelingt die Darstellung von *basischem Wismuthsalicylat*,  $BiO \cdot C_7H_5O_3$ , in der Weise, daß man 1 Mol. krystallisirtes Wismuthnitrat in der annähernd vierfachen Gewichtsmenge verdünnter Essigsäure löst, mit der ungefähr 40fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt, und aus dieser Lösung mit Ammoniak Wismuthhydroxyd ausfällt. Der Niederschlag von Wismuthhydroxyd wird so lange durch Decantiren gewaschen, bis sich im Waschwasser keine Salpetersäure mehr nachweisen läßt, dann mit Wasser angeschlämmt

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 519; D. R.-P. Nr. 67893 vom 19. Mai 1892. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 117, 44. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 231, 680.



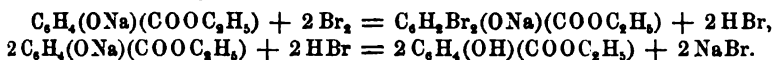
und in der Wärme mit 1 Mol. Salicylsäure behandelt. Beide Componenten verbinden sich in der Wärme zu einem Krystallmagma, und das so gewonnene *basische Wismuthsalicylat* stellt ein weißes, elektrisches, leichtes, aus mikroskopischen, prismatischen Krystallen bestehendes Pulver dar. Auf gleiche Weise Wismuthsalicylate zu erhalten, welche auf 1 Mol. Wismuthhydroxyd 2 bzw. 3 Mol. Salicylsäure enthielten, gelang nicht. Auf dieselbe Weise wie das Wismuthsalicylat wurde auch *Wismuthsubgallat*,  $C_7H_5O_5 \cdot Bi(OH)_3$ , durch Einwirkung von 1 Mol. Gallussäure auf 1 Mol. Wismuthhydroxyd als schwefelgelbes Pulver erhalten. Ebenso wie bei der Salicylsäure konnten auch bei der Gallussäure keine Wismuthgallate gewonnen werden, welche auf 1 Mol. Wismuthhydroxyd 2 oder 3 Mol. Gallussäure enthielten.

Wt.

Paul C. Freer. Einige Reactionen des Acetessigesters und des Salicylsäureäthylesters <sup>1)</sup>. — Auf Grund zahlreicher experimentell gefundener Thatsachen hat J. U. Nef <sup>2)</sup> die Ansicht ausgesprochen, daß Acetessigester sowohl in freiem Zustande als auch in seinen metallischen Verbindungen sich als  $\beta$ -Hydroxycrotonsäureester verhalte. Wenn bei Einwirkung von Säurechloriden oder Alkylhaloiden auf Natriumacetessigester ein directer Austausch des Natriums gegen Säureradical, bzw. Alkyl, stattfände, so müßte die genannte Reaction noch viel energischer bei den Salzen der Schwermetalle, wie Kupfer-, Blei-, Quecksilberacetessigester vor sich gehen. Da dies nicht der Fall ist, so nimmt Nef an, daß zuerst eine Addition der genannten Agentien an den Natriumacetessigester stattfindet und daß erst nachher durch Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure die Reaction unter Bildung von substituirtem Acetessigester sich vollendet. Es wurde deshalb das Verhalten des Natriumsalicylsäureesters untersucht, welcher mit dem Natriumacetessigester, falls letzterer mit  $\beta$ -Hydroxycrotonsäureester identisch ist, die Gruppe  $C(OH)=C(COOC_2H_5)$  gemeinsam hat. *Natriumsalicylsäureester* wird am besten durch Schütteln von Salicylsäureester, der mit dem fünffachen Volum Aether verdünnt ist, mit concentrirter Natronlauge erhalten. Die Masse erstarrt und zerfällt nach dem Trocknen zu einem weißen Pulver. Wird dieses in trockenem Chloroform suspendirt und mit Brom bis zur dauernden Färbung versetzt, so scheidet sich sofort Bromnatrium aus. In der Chloroformlösung befindet sich Salicylsäureester und etwas weniger *Dibrom-*

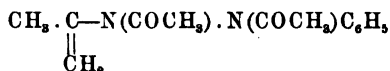
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 47, 236—252. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 266. 52.

*salicylsäureester*, welcher aus Alkohol in großen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 100 bis 101° schmilzt. Das Brom greift also nicht unmittelbar das Natrium an, sondern ersetzt Wasserstoff:



Der Vorgang entspricht also der Ansicht von Nef. Dagegen vollzieht sich der Austausch des Natriums gegen das Benzoylradical bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf den trockenen Natriumsalicylsäureester schon in der Kälte. Der *Benzoylsalicylsäureester* stellt kleine Blättchen vom Schmelzp. 79 bis 80° dar. Er wird beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Salicylsäure gespalten. Das Benzoylradical war demnach an Sauerstoff gebunden, es konnte daher keine Addition bei der Bildung von Benzoylsalicylsäureester stattgefunden haben. — Aethyl- und Methyljodid reagiren auf den Natriumsalicylsäureester nur beim Erwärmen und bei Gegenwart von Alkohol. Man erhält dabei *Diäthylsalicylsäureester*, ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Siedep. 252°, welches beim Verseifen die *Äthylsalicylsäure* als farbloses Oel liefert, welches unter 110 mm Druck bei 228° siedet, bzw. den *Äthylester* der *Salicylmethyläthersäure*, welcher beim Verseifen die *Methylsalicyläthersäure* liefert, die in großen, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 98,5° krystallisirt. Sowohl die Äthyl- wie die Methyläthersäure werden mit concentrirter Salzsäure beim Erhitzen im geschlossenen Rohr zu Salicylsäure verseift. Die Radicale sind also an Sauerstoff gebunden; es konnte daher keine vorhergehende Addition stattgefunden haben. — Kupfersalicylsäureester, durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Natriumsalicylsäureester mit Kupferacetat erhalten, reagirt selbst nicht beim Kochen in Gegenwart von Alkohol mit Aethyljodid, so daß also die Metallderivate des Salicylsäureesters sich genau wie diejenigen des Acetessigesters verhalten. Obwohl diese Thatsache als Stütze der Hydroxylcrotonsäureformel dienen kann, so ist doch Nef's Erklärung der Ursache der leichten Umsetzung des Natriumacetessigesters im Gegensatz zu denjenigen Substanzen, bei welchen keine Addition stattfindet, die unrichtige. Salicylsäureester reagirt im Gegensatze zu Acetessigester mit Acetylchlorid. Der *Acetylsalicylsäureester* bildet ein dickes Oel, welches bei 272° siedet. — Durch Einwirkung von Phenylhydrazinhydrochlorid auf Acetessigester entsteht neben dem als Hauptproduct auftretenden Phenylmethylpyrazolon etwas Mesityloxyd und ein öliger Körper, welcher unter 40 mm Druck bei 220°

siedet und in Kältemischungen erstarrt. Dieser Körper war vom Verfasser<sup>1)</sup> als ein Isomeres des Phenylmethylpyrazolons beschrieben worden. Die Zusammensetzung der reinen, weißen, körnig-krystallinen Substanz, welche bei 36° schmilzt, stimmte jedoch am besten zu der Formel  $C_{11}H_{14}N_2O$ , für welche nur der Stickstoffgehalt zu hoch gefunden wurde. Sie bildet mit Salzsäure ein krystallisiertes Salz und wird weder durch alkoholisches Kali, noch durch concentrirte Schwefelsäure verändert. Mit Methyljodid im geschlossenen Rohr erhitzt, geht sie in ein wasserlösliches Product über. Es scheint demnach wenigstens eines der im Phenylhydrazin an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome noch unter gleichen Verhältnissen in dem bei 36° schmelzenden Körper zu bestehen. Es zeigte sich, daß dieser Körper identisch ist mit dem nach den Angaben von Nef bei Einwirkung von Acetylchlorid auf  $\beta$ -Phenylhydrazocrotonsäureester entstehenden Product, welches von Nef als ein Diacetylderivat von der Constitution



angesehen worden war, dessen Bildung als Hauptstütze für die Auffassung des Acetessigesters als  $\beta$ -Hydroxycarbonsäureester angeführt worden war. Die beschriebene Substanz kann indessen ein Diacetylderivat nicht sein. Falls Acetessigester wirklich  $\beta$ -Hydroxycrotonsäureester ist, so sollte er durch Addition von Bromwasserstoff ein ziemlich beständiges Product liefern. Dies ist nicht der Fall, denn trockene Bromwasserstoffsäure zersetzt den Acetessigester in ätherischer Lösung auch bei Einhaltung sehr niedriger Temperatur vollständig analog der Salzsäure. Hr.

H. Eckenroth und M. Wolf<sup>2)</sup> beschrieben einige von ihnen dargestellte *Phenyl-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyläther der Salicylsäure*. Der *m-m-Dibromsalicylsäure-Phenyläther*,  $C_6H_2Br_2(OH)COOC_6H_5$ , durch Behandeln des Salicylsäure-Phenyläthers in alkoholischer Lösung mit Brom dargestellt, krystallisirt in schönen, weißen, seidenglänzenden, bei 128° (uncorr.) schmelzenden Nadeln und wird durch Natronlauge zu der bei 219° schmelzenden m-m-Dibromsalicylsäure verseift. Der in analoger Weise erhaltene *m-m-Dibromsalicylsäure- $\alpha$ -Naphtyläther*,  $C_{10}H_6Br_2(OH)COOC_{10}H_7$ , bildet weiße, bei 155° schmelzende, in Alkohol und Eisessig schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Nadeln und wird durch Natronlauge zu der gleichen m-m-Dibromsalicylsäure ver-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 45, 414. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 1463.

seift. Der ebenso gewonnene *m-m-Dibromsalicylsäure-β-Naphtyläther*,  $C_6H_2Br_2(OH)COOC_{10}H_7$ , stellt weisse, bei  $191^\circ$  schmelzende, in Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol, Aether und Eisessig schwerer lösliche Nadeln dar. Bei der Nitrirung von  $\alpha$ -Naphtosalol in Eisessiglösung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 nach dem Vorgang von Knebel<sup>1)</sup> erhält man zwei Säuren, eine Dinitrosäure, welche ausfällt, und eine Mononitrosäure, welche in Lösung bleibt. Das gleiche Verhalten zeigt das  $\beta$ -Naphtosalol beim Nitriren. Der *asymmetrische m-Nitrosalicylsäure-α-Naphtyläther*,  $C_6H_2(NO_2)(OH)COOC_{10}H_7$ , ist in kochendem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich und wird zu der bei  $228^\circ$  schmelzenden asymmetrischen *m-Nitrosalicylsäure* verseift. Der *Dinitrosalicylsäure-α-Naphtyläther*,  $C_6H_2(NO_2)_2(OH)COOC_{10}H_7$ , krystallisirt aus Eisessig in schönen, gelben, bei  $192^\circ$  schmelzenden Blättchen und wird zu einer bei  $172^\circ$  schmelzenden Dinitrosalicylsäure verseift. Der *asymmetrische m-Nitrosalicylsäure-β-Naphtyläther*,  $C_6H_3(NO_2)(OH)COOC_{10}H_7$ , bildet, aus Alkohol krystallisirt, grofse, gelblichweisse, seideglänzende, bei  $201^\circ$  schmelzende Blättchen und wird zu der bei  $228^\circ$  schmelzenden Mononitrosalicylsäure verseift. Der *Dinitrosalicylsäure-β-Naphtyläther*,  $C_6H_2(NO_2)_2(OH)COOC_{10}H_7$ , wird als gelbes, krystallinisches, bei  $254^\circ$  schmelzendes, in Alkohol, Chloroform und Aether schwer, in Dimethylanilin leicht, in Benzol nicht lösliches Pulver erhalten. Derselbe giebt bei der Verseifung die bei  $172^\circ$  schmelzende Dinitrosalicylsäure. *Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-Phenyläther*,  $CO(-NHC_6H_5, -OC_6H_4COOC_6H_5)$ , nach dem Vorgange von Snape<sup>2)</sup> durch Erhitzen von Salol mit Phenylcyanat im geschlossenen Rohre auf  $160^\circ$  dargestellt, bildet weisse, sehr gut und leicht sublimirende, bei  $242^\circ$  schmelzende, in heifsem Alkohol leicht lösliche Krystalle. Der auf analoge Weise gewonnene *phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-α-Naphtyläther*,  $CO(-NHC_6H_5, -OC_6H_4COOC_{10}H_7)$ , krystallisirt in weissen, leicht sublimirbaren, in Alkohol und Aether löslichen, bei  $244^\circ$  schmelzenden Nadeln. Der *phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-β-Naphtyläther*,  $CO(-NHC_6H_5, -OC_6H_4COOC_{10}H_7)$ , wird in gelben, goldglänzenden, nicht sublimirbaren, bei  $268^\circ$  schmelzenden Blättchen erhalten. Beim Erhitzen von Salol mit Carbanilid erhält man ebenfalls phenylcarbaminsauren Salicylsäure-Phenyläther neben Anilin und auf gleiche Weise entstehen auch die phenylcarbaminsauren Salicylsäure-α- und -β-Naphtyläther aus Carbanilid und Salicylsäure-α-

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 1794 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, S. 591.

und - $\beta$ -Naphtyläther. *Acetylsalicylsäure-Phenyläther*,  $C_6H_4(OC_2H_5O)COOC_6H_5$ , durch Erhitzen von Salol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat dargestellt, krystallisirt in weissen, seideglänzenden, in siedendem Alkohol und Eisessig leicht löslichen, bei  $98^\circ$  schmelzenden Nadeln und wird zu der bei  $118^\circ$  schmelzenden Acetylsalicylsäure verseift. Der in gleicher Weise erhaltene *Acetylsalicylsäure- $\alpha$ -Naphtyläther*,  $C_6H_4(OC_2H_5O)COOC_{10}H_7$ , bildet weisse, bei  $91^\circ$  schmelzende, in Alkohol und heissem Eisessig leicht lösliche Nadeln. Der *Acetylsalicylsäure- $\beta$ -Naphtyläther*,  $C_6H_4(OC_2H_5O)COOC_{10}H_7$ , erscheint in weissen, bei  $136^\circ$  schmelzenden, in Alkohol und Eisessig leicht löslichen Nadeln. Beim Erhitzen von Salol, Salicylsäure- $\alpha$ - und - $\beta$ -Naphtyläther mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$  wurden nicht die entsprechenden o-Amidobenzoësäureäther erhalten, sondern es trat jedesmal eine Spaltung des Esters unter Bildung von Salicylsäureamid und Phenol bzw.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol ein. *Dinitrodibromsalicylsäure- $\beta$ -Naphtyläther*,  $C_6(NO_2)_2Br_2(OH)COOC_{10}H_7$ , durch Lösen von Dibromsalicylsäure- $\beta$ -Naphtyläther in siedendem Eisessig und Eintragen der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure in die siedende Lösung dargestellt, bildet mikroskopisch kleine, röthlichgelbe, zwischen  $248$  und  $262^\circ$  schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. äusserst schwer lösliche Nadelchen. Bei der Verseifung liefert er  $\beta$ -Naphtol und die schwefelgelbe, bei  $162^\circ$  schmelzende, in Alkohol und heissem Wasser leicht lösliche Nadeln darstellende *Dinitrodibromsalicylsäure*,  $C_6(NO_2)_2Br_2(OH)COOH$ . Das *Kaliumsalz* krystallisirt in röthlichen Nadeln. Beim Kochen mit Anilin in alkoholischer Lösung verwandelt sich der Dinitrodibromsalicylsäure- $\beta$ -Naphtyläther in *Dinitrobromsalicylsäure- $\beta$ -Naphtylätherphenylamin*,  $HN[-C_6H_5, -C_6(NO_2)_2Br(OH)COOC_{10}H_7]$ , welches schöne, braune, glänzende, bei  $222^\circ$  schmelzende, in heissem Eisessig und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Nadeln bildet. Beide Bromatome in dem Dinitrodibromsalicylsäure- $\beta$ -Naphtyläther durch Anilinreste zu ersetzen, gelang nicht. *Wt.*

Hugo Eckenroth. Ueber einige Derivate des Salols und der Naphtosalole<sup>1)</sup>. — Verfasser hat eine längere Reihe von Derivaten des Salols dargestellt: m-m-Dibromsalol, Schmelzp.  $128^\circ$ . — m-m-Dibrom- $\alpha$ -naphtosalol, Schmelzp.  $155^\circ$ . m-m-Dibrom- $\beta$ -naphtosalol, Schmelzp.  $191^\circ$ . — m-Nitro- und Dinitro-

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 638—639; Chem. Centr. 64, II, 951.

naphtosalol, Schmelzp. 192°. Asymmetrisches m-Nitro- $\beta$ -naphtosalol, Schmelzp. 201°. Dinitro- $\beta$ -naphtosalol, Schmelzp. 254°. Phenylcarbaminsäures Salol, Schmelzp. 242°; dasselbe entsteht durch Einwirkung von Phenylcyanat auf Salol im Rohr bei 160°. Das entsprechende  $\alpha$ -Naphtosalol hat den Schmelzp. 244°, der  $\beta$ -Körper den von 268°. Die Acetylderivate der drei Salole haben die Schmelzp. 98°, 91°, 136°. Durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf die Salole entsteht Salicylimid neben den Phenolen resp. Naphtolen. — Dinitrodibrom- $\beta$ -naphtol schmilzt bei 248 bis 262°. Durch Einwirkung von Anilin auf diesen Körper entsteht Dinitrobrom- $\beta$ -naphtosalolphenylamin, Schmelzp. 222°. *Ldt.*

Curchod und Matras u. Co. Herstellung von Salicylsäureestern<sup>1)</sup>. Franz. Pat. Nr. 223188 vom 23. Juli 1892. — Die *Salicylsäureester* werden aus Salicylsäure und den Alkoholen oder Phenolen durch Erhitzen mit Thionylchlorid ( $\text{SOCl}_2$ ) auf etwa 110° erhalten. *Sd.*

P. Fritsch in Ludwigshafen a. Rhein. Verfahren zur Herstellung von Acetolsalicylsäureester<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 70054 vom 9. September 1892. — Man erhitzt ein salicylsäures Salz mit Monohalogenaceton in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels. Der entstandene *Acetolsalicylsäureester* (*Salicylacetol*),  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , krystallisiert in langen, wolligen, bei 71° schmelzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser schwer, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht löslich sind. Das Salicylacetol wird ungemein leicht verseift. *Sd.*

Byk. Verfahren zur Herstellung von Salicylsäureäthern des Phenols und Naphtols, genannt „Salole“<sup>3)</sup>. Franz. Pat. Nr. 226538 vom 20. December 1892. — Man gewinnt die *Salole*, indem man auf das Gemenge von Salicylsäure und Phenol Phosphorpentoxyd, Metaphosphorsäure oder syrupöse Phosphorsäure in einem Kohlen säurestrom und in der Wärme einwirken läßt. *Sd.*

Bourget. Salacetol<sup>4)</sup>. — Das Präparat ist zusammengesetzt nach der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , enthält 75 Proc. Salicylsäure (60 Proc. Salol). Im menschlichen Organismus wird eine Dosis dieses Präparates von 2 g innerhalb 24 Stunden zersetzt, Salicylsäure läßt sich bereits in den ersten Stunden im Harn nachweisen. Das Salacetol ist in kaltem Wasser unlöslich, wird

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 114. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 914. — <sup>3)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 185. — <sup>4)</sup> Corr.-Bl. Schw. Aerzte; Schw. Wochenschr. Pharm. 31, 297—298; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 614.

im Magen nicht zersetzt, sondern zerfällt erst im Darm in seine Componenten. Das gebildete Aceton wird durch den Harn gleichfalls ausgeschieden. Therapeutisch wurde das Präparat, in Ricinusöl gelöst, verwendet. 2 g Salacetol gab, in Ricinusöl gelöst, in 24 Stunden nahezu die doppelte Menge Salicylsäure im Harn, als wenn das Präparat in Pulverform verwendet wurde. Empfohlen wird es bei Magendarmkatarrhen, Cholera nostras, sowie auch gegen Rheumatismus. *Tr.*

M. von Nencki in Bern und F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Neuerung in der Herstellung von Salolen <sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 68111 vom 25. Februar 1892. — Die *Salicylsäureverbindungen des Isobutylphenols* (Schmelzp. 66 bis 68°), *des Isoamylphenols* (Schmelzp. 76 bis 78°), *des Benzylphenols* (Schmelzp. 102°), *des o-Thiokresols* (Schmelzp. 36°) und *des Kreosots* (flüssig), *die Zimmtsäureverbindungen des Eugenols* (Schmelzp. 90°) und *des Kreosots* (von wechselndem Schmelzpunkt), endlich die *Benzoësäureverbindung des Kreosots* (flüssig) wurden nach den Vorschriften der früheren Patente <sup>2)</sup> aus den betreffenden Säuren und Phenolen gewonnen. *Sd.*

M. von Nencki in Bern und F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Xylenolsalol <sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 70487 vom 14. November 1892. — Man erhitzt Salicylsäure und Xylenol mit Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Sulfurylchlorid oder sauren Alkalisulfaten. Die entstandenen *Xylenolsalole* gleichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ganz den bekannten Salolen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureacetylamidophenylester <sup>4)</sup>. D. R.-P. Nr. 69289 vom 22. Januar 1892. — Acetyl-p-amidophenol wird mit Salicylsäure direct bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid oder Phosphortrichlorid condensirt <sup>5)</sup>. *Sd.*

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von substituirten Salolen <sup>6)</sup>. D. R.-P. Nr. 70519 vom 14. September 1892. — Man erhitzt die substituirten Phenole mit Salicylsäure in Gegenwart der bekannten wasserentziehenden Mittel (auch von Phosgen oder Thionylchlorid).

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 560. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 2594; f. 1888, S. 2713, 2714; f. 1889, S. 2674. — <sup>3)</sup> Ber. 26, Ref. 967. — <sup>4)</sup> Daselbst, Ref. 731. — <sup>5)</sup> JB. f. 1887, S. 2594. — <sup>6)</sup> Ber. 26, Ref. 967.

Die erhaltenen neuen Verbindungen sind farblos, löslich in Älko-  
hol, unlöslich in Wasser und besitzen eine stärkere therapeutische  
Wirkung als das Salol. Es wurden so hergestellt: Die *Salicyl-  
säureester* von *o*-, *m*- und *p*-Chlor-, *o*- und *p*-Brom- und Jod-  
phenol, *v*- und *as*-Dichlor-, Dibrom- und Dijodphenol, Trichlor-,  
Tribrom- und Trijodphenol. Sd.

R. Anschütz<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über  
*Salicylidbildung*. Er fand, daß beim Erwärmen gleicher Mengen  
Salicylsäure und Phosphoroxychlorid in Toluol- oder Xylollösung  
zwei Verbindungen von der empirischen Formel  $C_7H_4O_2$  entstehen,  
welche sich durch Chloroform trennen lassen. Die niedriger  
schmelzende, in Chloroform lösliche Verbindung, welcher wahr-  
scheinlich die Formel  $\left[ C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} \right\} \right]_4$  zukommt, wurde *Salicylid*,  
die in Chloroform unlösliche, höher schmelzende Verbindung,  
deren Molekulargewicht nicht bestimmt werden konnte, *Poly-  
salicylid*,  $(C_7H_4O_2)_x$ , benannt. Beim Erkalten der heifsgesättigten  
Chloroformlösung des Salicylides scheidet sich eine Doppel-  
verbindung von Salicylid und Chloroform, das *Salicylidchloroform*,  
 $\left[ C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} \right\} \right]_4 \cdot 2CHCl_3$ , ab, welches prach-  
tvolle, durchsichtige, octaëdrische Krystalle bildet und beim Liegen an der Luft, rascher  
beim Erhitzen unter Chloroformabgabe, verwittert. Das *Salicylid*,  
 $\left[ C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix} \right\} \right]_4$ , welches bei 260 bis 261° schmilzt, ist in den  
gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer, bezw. nicht löslich. 100 Thle.  
absoluten Alkohols von 20° lösen 0,03 Thle., 100 Thle. siedenden  
absoluten Alkohols 0,121 Thle., 100 Thle. Benzol von 20° 0,528 Thle.  
und 100 Thle. siedenden Benzols 1,358 Thle. Salicylid. Von  
siedendem Wasser wird das Salicylid nicht angegriffen, dagegen  
durch kochende Sodalösung oder Kalilauge langsam in Salicyl-  
säure umgewandelt. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst  
es sich langsam auf, und giebt die Lösung, nach dem Verdünnen  
mit Wasser, mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction. Durch  
Erhitzen mit Methylalkohol resp. Phenol im geschlossenen Rohre  
wird es langsam in Salicylsäure-Methyläther resp. Salicylsäure-  
Phenyläther umgewandelt. Das in Chloroform völlig unlösliche  
*Polysalicylid*,  $(C_7H_4O_2)_x$ , schmilzt bei 322 bis 325°, ist in den  
gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig,  
Benzol nicht oder nur spurenweise löslich, krystallisirt aber aus

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 73.



Nitrobenzol oder Phenol in weißen Nadelchen. 100 Thle. Phenol lösen bei 95 bis 97° 0,174 bis 0,189 Thle. Polysalicylid. In siedendem Wasser ist das Polysalicylid ebensowenig löslich, wie das Salicylid. Durch Kochen mit Alkalilauge oder Sodalösung wird es nur langsam in Salicylsäure übergeführt. In kalter, concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, und die Lösung giebt auf Zusatz von Wasser mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction. Durch Erhitzen mit Phenol im geschlossenen Rohre auf 210 bis 220° wird es langsam in Salol umgewandelt. Die von L. Milch ausgeführte krystallographische Untersuchung der hier gewonnenen Salolkrystalle ergab ihre völlige Uebereinstimmung mit den früher von G. Wyruboff<sup>1)</sup> gemessenen. Durch Kochen mit Anilin geht das Polysalicylid in Salicylanilid über. Die beiden Salicylide entstehen auch in kleinen Mengen durch Kochen der Verbindungen  $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} (1) COCl \\ (2) OPOCl_2 \end{smallmatrix} \right.$  und  $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} (1) COCl \\ (2) OPO_2 \end{smallmatrix} \right.$  mit Salicylsäure in Toluol- oder Xylollösung. Hieran anschließend wies Verfasser nach, daß die hier beschriebenen beiden Salicylide völlig verschieden sind von den von Gerhardt (1853), Kraut (1869) und Schiff (1872) erhaltenen Polysalicylsäurederivaten, welche auch alle keine einheitlichen, chemischen Verbindungen sind. In analoger Weise wie die Salicylide werden auch die Homosalicylide oder Kresotide gewonnen. *o-Homosalicylidchloroform*,  $\left[ CH_3C_6H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (1) CO \\ (2) O \end{smallmatrix} \right\}_4 \right]_4 \cdot 2CHCl_3$ , wird beim Behandeln der *o*-Homosalicylsäure ( $\beta$ -Kresotinsäure) mit Phosphoroxychlorid in Toluol- oder Xylollösung und Umkrystallisiren des Productes aus Chloroform erhalten. Es ist sehr viel beständiger und in Chloroform weit schwerer löslich als das Salicylidchloroform. Beim Erhitzen auf 100° geht es in *o-Homosalicylid* ( $\beta$ -Kresotid),  $\left[ CH_3C_6H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (1) CO \\ (2) O \end{smallmatrix} \right\}_4 \right]_4$ , über, welches, in seinen Eigenschaften dem Salicylid sehr ähnlich, bei 293 bis 295° schmilzt. *m-Homopolysalicylid* (*Poly- $\gamma$ -kresotid*),  $\left[ CH_3C_6H_3 \left\{ \begin{smallmatrix} (1) CO \\ (2) O \end{smallmatrix} \right\}_x \right]_x$ , durch Behandeln der *m*-Homosalicylsäure ( $\gamma$ -Kresotinsäure) mit Phosphoroxychlorid in Toluol- und Xylollösung dargestellt, gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Polysalicylid und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Phenol bei 292 bis 294°. Das aus der *p*-Homosalicylsäure und

<sup>1)</sup> JB. f. 1889, S. 1677.

Phosphoroxychlorid gewonnene *p*-Homosalicylid ( $\alpha$ -Kresotid),  $\left[ \text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_3 \begin{Bmatrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{Bmatrix} \right]_4$ , giebt im Gegensatze zum Salicylid und o-Homosalicylid mit Chloroform keine Doppelverbindung. Es krystallisirt aus Chloroform oder Phenol in durchsichtigen, tafelförmig ausgebildeten, kleinen, bei 295 bis 297° schmelzenden Krystallen. Nach diesen Versuchen hat man bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Salicylsäure und die drei Homosalicylsäuren in Gegenwart indifferenten Lösungsmittel die Bildung zweier Classen von Salicyliden, der Salicylide und Polysalicylide, zu unterscheiden. Die zu den Salicyliden gehörenden Verbindungen enthalten alle vier Reste der ihnen entsprechenden Säuren in lactidartiger Bindung, sie sind, wie das Lactid, durch ihre Löslichkeit in Chloroform ausgezeichnet, und das Salicylid und o-Homosalicylid besitzen die Fähigkeit, mit Chloroform gut krystallisirende Verbindungen zu liefern. Die Polysalicylide enthalten wahrscheinlich mehr als vier Reste der entsprechenden Säuren in lactidartiger Bindung, sie sind, wie das Glycolid, in Chloroform unlöslich, und man hat sie vielleicht als dem Glycolid analog constituirte aufzufassen. Nur die Salicylsäure giebt bis jetzt ein Salicylid und ein Polysalicylid, die Homosalicylsäuren scheinen dagegen entweder nur eine dem Salicylid oder nur eine dem Polysalicylid entsprechende Verbindung bilden zu können.

Wt.

R. Anschütz und G. Schroeter<sup>1)</sup> bestimmten die *Molekulargröße des Salicylids und der beiden Homosalicylide* nach der Raoult'schen Methode und fanden, daß die drei Salicylide Molekulargrößen besitzen, welche dem Vierfachen der einfachen Formel entsprechen. In derselben Weise wurde auch die Molekulargröße des *Lactids* bestimmt und nachgewiesen, daß dasselbe, wie auch aus seiner Dampfdichtebestimmung hervorgeht, eine Bilactidverbindung ist. Danach wäre es zweckmäßig, die Namen Lactid durch *Dilactid*, Salicylid durch *Tetrasalicylid*, o-Homosalicylid durch *Tetra-o-homosalicylid* und p-Homosalicylid durch *Tetra-p-homosalicylid* zu ersetzen.

Wt.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Salicylid,  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_4$ , und Polysalicylid,  $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_x$ . D. R.-P. Nr. 68 960 vom 13. April 1892. — Man erwärmt ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen von

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 97. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 651.

Salicylsäure und Phosphoroxychlorid mit der doppelten Gewichtsmenge eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol oder Xylol). Das erhaltene Gemenge von *Salicylid*,  $C_{28}H_{16}O_8$ , und *Polysalicylid* trennt man mit Chloroform, worin nur das Salicylid löslich ist. Das Salicylid schmilzt bei 260 bis 261°, das Polysalicylid bei 322 bis 325°. Beide Körper liefern beim andauernden Kochen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten oder beim Erwärmen mit Phenol auf 220° *Salol*. Sd.

Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Salicylidchloroform,  $(C_6H_4 \begin{Bmatrix} CO \\ O \end{Bmatrix})_4 \cdot 2CHCl_3$  <sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 69708 vom 13. April 1892. — Man läßt heißgesättigte Lösungen von Salicylid in Chloroform krystallisiren oder kocht das Salicylid mit einer zur völligen Lösung nicht hinreichenden Menge Chloroform. Das *Salicylidchloroform* ( $C_{28}H_{16}O_8 + 2CHCl_3$ ) krystallisirt in durchsichtigen, an der Luft allmählich verwitternden Krystallen. Sd.

Küchler und Buff in Crefeld. Verfahren zur Darstellung von Amidoalkylsalicylsäuren und Acetamidoalkylsalicylsäuren <sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 71258 vom 1. November 1892. — Man reducirt Nitroalkylsalicylsäuren ( $CO_2H:OR:NO_2 = 1:2:5$ ) in üblicher Weise zu *Amidoalkylsalicylsäuren*, deren Chlorhydrate in Wasser sehr leicht löslich sind. Nimmt man die Reduction in Eisessiglösung vor, oder acetylirt die Amidoalkylsalicylsäuren in üblicher Weise, so entstehen die entsprechenden *Acetamidoalkylsalicylsäuren*. Die *Acetylamidomethylsalicylsäure* krystallisirt in seidenglänzenden, bei 206 bis 207° schmelzenden Nadelchen; die *Acetyl-amidoäthylsalicylsäure* bildet seidenweiche, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 189 bis 190°. Sd.

R. Dierbach <sup>3)</sup> berichtete über *Darstellung und Eigenschaften der Anilidosalicylsäure*. Die Darstellung derselben geschah in folgender Weise: Azobenzolsalicylsäure wurde in Natronlauge gelöst, durch Kochen mit Zinkstaub in Amidosalicylsäure übergeführt, diese aus der Lösung durch Neutralisiren mit Schwefelsäure ausgefällt, in Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit diazotirt. Die so erhaltene Diazosalicylsäure wurde mit Anilin in Benzollösung behandelt, nach Zusatz von Aether vom ausgeschiedenen Dianilidobenzochinonanil und Azophenin abfiltrirt, aus dem Filtrat der Aether und das Anilin durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, und die aus der wässerigen Lösung

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 912. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 1024. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 273, 147.

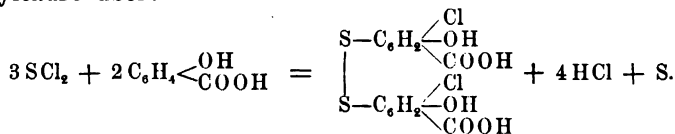
sich abscheidende Anilidosalicylsäure durch mehrmaliges Lösen in Soda und Fällen mit Schwefelsäure, sowie durch mehrmaliges Ueberführen in das schwefelsaure und das Baryumsalz gereinigt. Die so erhaltene *Anilidosalicylsäure*,  $C_6H_3(-OH, -COOH, -NHC_6H_5)$ ,

krystallisirt in weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln oder in derben, kleinen Rosetten, schmilzt bei  $217,5^\circ$  und löst sich kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Mit Eisenchlorid giebt sie eine violette Färbung. Das *Baryumsalz*,  $(C_{13}H_{10}NO_3)_2 Ba \cdot 6 H_2O$ , bildet erbsengroße, oft schwach gelblich gefärbte, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Weingeist schwerer, in Aether nicht lösliche, bei  $231^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Warzen. Das *schwefelsaure Salz*,  $2 C_{13}H_{10}NO_3 \cdot H_2SO_4$ , krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in hell rosa gefärbten, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Rosetten. Bei der trockenen Destillation der Anilidosalicylsäure mit gebranntem Marmor entsteht *p*-Anilidophenol. Die versuchte Darstellung der Anilidosalicylsäure aus Bromsalicylsäure ( $OH:COOH:Br = 1:2:4$ ) bzw. aus dem Dinitrochlorbenzol ( $Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ ) gelang nicht, dabei wurden aber noch folgende Verbindungen erhalten: Die entweder direct aus der Salicylsäure mit Brom in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff oder aus der in Weingeist suspendirten Diazosalicylsäure durch Behandeln mit Bromwasserstoff und Kupferpulver erhaltene *Bromsalicylsäure* vom Schmelzp.  $164^\circ$  vereinigt sich mit Anilin zu *bromsalicylsaurem Anilin*,  $C_6H_5BrO_3 \cdot NH_2C_6H_5$ , welches aus Wasser in langen, bei  $134^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. *Bromsalicylsäureanilid*,  $C_6H_5Br(-OH, -CONHC_6H_5)$ , durch Zusammenschmelzen von Bromsalicylsäure mit Anilin, Behandeln mit Phosphortrichlorid und schließliches Erhitzen auf  $170^\circ$  erhalten, bildet lange, weisse, seideglänzende, bei  $222^\circ$  schmelzende Nadeln. Das schon von Eckenroth<sup>1)</sup> dargestellte *Bromsalol*,  $C_6H_5Br(-OH, -COOC_6H_5)$ , wurde einmal durch Behandeln von Salol in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom oder auch durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Bromsalicylsäure und Phenol in weissen, glasglänzenden, bei  $112^\circ$  schmelzenden Prismen gewonnen. Es wird aber von Anilin auch bei höherer Temperatur nicht angegriffen. *Dinitranilidosalicylsäure*,  $C_6H_3[-OH, -COOH, -NHC_6H_5(NO_2)(NO_2)]$ , durch Erhitzen von Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) mit Amidosalicylsäure

<sup>1)</sup> JB. f. 1886, S. 1440.

(2 Mol.) und Alkohol von 85 Proc. im geschlossenen Rohre auf 130° dargestellt, krystallisirt in feinen, ziegelrothen, bei 272° schmelzenden, in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton sich lösenden Nadeln. In Alkalien löst sie sich mit dunkelrother Farbe und färbt Seide, Wolle und Baumwolle brandgelb. Durch Zinnchlorür wird sie zu *Diamidoanilidosalicylsäure*,  $C_6H_3[-OH, -COOH, -NHC_6H_3(NH_2)_2]$ , reducirt, welche einen anfangs weissen, sich aber sehr schnell violett und tiefblau färbenden, in Wasser nicht, in Weingeist, Aether und Chloroform aber löslichen Niederschlag darstellt. Die Säure löst sich in Säuren mit röthlicher, in Alkalien mit dunkelblauer Farbe. Das *salzsaure Salz* bildet bläulich gefärbte Nadeln, das *schwefelsaure Salz* hellrosa gefärbte Nadeln. Die durch Reduction der Dinitrosäure mit Schwefelammonium erhaltene *Nitramidanilidosalicylsäure*,  $C_6H_3[-OH, -COOH, -NHC_6H_3(NH_2)(NO_2)]$ , wird in ziegelrothen, beim Erhitzen cantharidenfarbig werdenden, in Alkalien mit dunkelrother, in Säuren mit gelber Farbe und auch in Weingeist, Aether und Chloroform löslichen Krystallen erhalten. Beim Diazotiren der Säure mit Amylnitrit unter Zusatz von Salzsäure oder auch des Natriumsalzes mit Natriumnitrit unter Zusatz von Salzsäure entsteht die *Nitrophenylazimidosalicylsäure*<sup>1)</sup>,  $(NO_2)C_6H_3(-N-, -N-)NC_6H_3(-OH, -COOH)$ , welche in weissen, bei 269° unter Zersetzung schmelzenden, in Weingeist und Aether leicht, und auch in Chloroform und Alkalien löslichen Nadeln krystallisirt. Aus der weingeistigen Lösung wird die Säure durch Wasser, aus der ätherischen Lösung durch Ligroin und aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder ausgefällt.    *Wt.*

H. Baum. Darstellung chlor- bzw. bromhaltiger Isodithiosalicylsäuren<sup>2)</sup>. — Läßt man 3 Mol. Schwefelchlorid ( $SCl_2$ ) auf 2 Mol. Salicylsäure einwirken, so verläuft die Reaction so, daß das Schwefelchlorid zunächst chlorirend wirkt unter Bildung von p-Chlor-o-oxybenzoësäure und Schwefelchlorür ( $S_2Cl_2$ ). Letzteres führt dann die p-Chlor-o-oxybenzoësäure in die Dichlorisodithiosalicylsäure über:



<sup>1)</sup> JB. f. 1888, S. 1136 ff.; f. 1889, S. 1664 ff. — <sup>2)</sup> Patentbl. 14, 1134.

Dafs die Reaction in der erwähnten Weise verläuft, geht daraus hervor, dafs die Dichlorisodithiosalicylsäure auch erhalten wird durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf p-Chlor-o-oxybenzoëssäure. Die Salicylsäure suspendirt man am zweckmässigsten in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff. Nimmt man statt des Schwefelchlorids Schwefelbromid, so erhält man die entsprechende Bromverbindung. Die wasserhaltige Chlorisodithiosalicylsäure schmilzt bei 117 bis 120°, die scharf getrocknete bei 140°. Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser und Sprit. Bromisodithiosalicylsäure schmilzt bei 153°. Das Natriumsalz krystallisirt in flachen, strohgelben Prismen und hat einen nicht unangenehmen Geschmack. Die neuen Säuren sollen zu medicinischen Zwecken dienen.

*Bru.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Thiosalicylsäure und o-Sulfobenzoëssäure<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 69 073 vom 7. November 1891. — o-Diazobenzoëssäure liefert in Lösung mit Schwefelwasserstoff eine rothe *Verbindung*  $C_6H_4(CO_2H)N:N.SH$ , die durch Kochen mit Wasser, Alkalien, Alkalicarbonaten oder Ammoniak unter Stickstoffentwicklung in die *Thiosalicylsäure*,  $S_2(C_6H_4CO_2H)_2$ , übergeht. An Stelle von Schwefelwasserstoff können auch die Sulfide, Sulfhydrate der Alkalien, alkalischen Erden und des Ammoniaks, sowie die Salze der Thiokohlensäure verwendet werden. Benutzt man Xanthogenate, so entsteht beim Erwärmen mit Wasser erst das Derivat der Thiosalicylsäure,  $C_6H_4(CO_2H)(S.COOC_2H_5)$ , welches erst durch Alkalien in die Thiosalicylsäure übergeht. Oxydirt man die Thiosalicylsäure mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat, so entsteht die *o-Sulfobenzoëssäure*.

*Sd.*

Nach dem E. Merk<sup>2)</sup> patentirten Verfahren zur *Darstellung von p-Monobrom-m-oxybenzoëssäure* werden 135 kg m-Oxybenzoëssäure in einem mit Rückfluschkühler versehenen Rührgefäfs in 350 kg Schwefelkohlenstoff suspendirt, 0,5 kg Eisenbromür hinzugegeben und unter Rühren 160 kg Brom zufliefsen gelassen. Man erwärmt auf 30 bis 40°, bis kein Brom mehr vorhanden ist und keine Bromwasserstoffsäure mehr entweicht. Dann wird der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, die gebildete *p-Monobrom-m-oxybenzoëssäure* durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin sie in der Kälte ziemlich, in der Hitze sehr leicht löslich ist, gereinigt und so in

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 652. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 613; D. R.-P. Nr. 71 260.

röthlich gefärbten Spießsen erhalten. An Stelle des Schwefelkohlenstoffs kann auch mit dem gleichen Erfolge Chloroform, Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff verwendet werden. Die p-Monobrom-m-oxybenzoesäure geht beim Schmelzen mit Aetznatron (Natronlauge unter Druck) schon bei 180 bis 220° vollständig in Protocatechusäure über, welche sich sehr leicht in Brenzcatechin überführen läßt. Wt.

Kolbe. Verfahren zur Darstellung von gechlorten p-Oxybenzoesäuren <sup>1)</sup>. Franz. Pat. Nr. 224 548 vom 26. September 1892. — *Mono-* und *Dichlor-p-oxybenzoesäure* werden durch Einwirkung von freiem Chlor oder von solchen Gemischen, welche freies Chlor erzeugen (Salzsäure und Chlorate oder Hypochlorite), auf p-Oxybenzoesäure in essigsaurer Lösung gewonnen. Sd.

F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von Chlor-p-oxybenzoesäure unter Benutzung des durch das D. R.-P. Nr. 60637 geschützten Verfahrens <sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 69116 vom 11. September 1892. — Man läßt auf p-Oxybenzoesäure (1 Mol.) in Gegenwart einer indifferenten Flüssigkeit (Essigsäure, Schwefelkohlenstoff) Chlor (1 oder 2 Mol.) im freien Zustande oder in Form von Chlor erzeugenden Gemischen (Salzsäure und chlorsaure und unterchlorigsaure Salze) einwirken. Die entstehenden *Mono-* und *Dichlor-p-oxybenzoesäuren* dienen zur Herstellung von Brenzcatechin und Pyrogallol. Sd.

Brissonet. Kreosotal <sup>3)</sup>. — Mit diesem Namen bezeichnet Brissonet carbonisirtes Kreosot, das wie folgt dargestellt wird. In eine Lösung von Kreosotnatrium leitet man Chlorkohlenoxyd. Hierbei setzt sich das Kreosotal ab und wird dieses von beigemengtem Kreosot durch Waschen mit kalter Natronlauge befreit. Das Trocknen geschieht bei mäßiger Wärme. Auch in alkoholischer Lösung läßt sich das Kreosotal darstellen, man fällt es dann mit Wasser aus. Alle Bestandtheile des Kreosots: Guajacol, Kreosol, Kresol, Phlorol, Phenol und der Dimethyläther des Pyrogallols gestatten die Einführung eines Natriumatoms, das dann weiter mit Chlorkohlenoxyd unter Abspaltung von Chlornatrium reagirt. Das Kreosotal ist bei gewöhnlicher Temperatur dick, erwärmt dünnflüssig, geruchlos, von bernsteingelber Farbe, schwach nach Kreosot schmeckend, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Glycerin, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform und hat das spec. Gew. 1,165. Anwendung

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4], 7, II, 146. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 653. — <sup>3)</sup> Rép. d. Pharm. 1893, Nr. 2; Ref. a. Apoth.-Zeitg. 8, 180.

findet es als Ersatz des Kreosots und kann in Dosen von 10 bis 20 g ohne Schwierigkeiten vertragen werden. *Tr.*

P. de Chambrier<sup>1)</sup> wies nach, daß bei der Destillation der *p-Homosalicylsäure* mit Kalk nicht, wie bisher angenommen wurde, Orthokresol, sondern *p-Kresol* entsteht, welches nur von etwas Phenol begleitet wird. *Wt.*

Rud. Neifse<sup>2)</sup> wies in einer Notiz über *Kresalole* darauf hin, daß entsprechend den drei isomeren Kresolen auch drei Kresalole existiren, welche in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich, einen schwachen salolähnlichen Geruch besitzen und mit Eisenchlorid keine Reaction geben. *o-Kresalol* schmilzt bei 35°, *p-Kresalol* bei 39° und *m-Kresalol* bei 74°. Letztere Verbindung eignet sich gut als Streupulver, die *o*-Verbindung erzeugt im Schlunde leichtes Brennen und Kratzen. Die Kresalole verhalten sich im Organismus wahrscheinlich analog den Salolen, d. h. sie zerfallen durch den Pankreassaft in ihre Componenten. Das *o*- und *p*-Kresalol lassen sich auch bei Rheumathritis und Pleuritis, als Ersatzmittel für Natriumsalicylat, verwenden, ferner als Antiseptica für den Darm und die Harnwege, besonders bei Typhus abdominalis. Es werden Dosen à 1 g und für eine stärker antipyretische Wirkung à 2 g gegeben; 6 bis 8 g sind per Tag zu vertragen. Die Nebenwirkungen sind nicht ernster Natur und treten immer nur vorübergehend auf, sie sind nicht stärker als wie beim Salol. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. F. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Kresotinsäureacetylamidophenylestern<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 70714 vom 5. März 1892. — Die Nitrophenylester der *o*-Kresotinsäure ( $\text{CH}_3:\text{OH}:\text{CO}_2\text{H} = 1:2:3$ ), *m*-Kresotinsäure ( $\text{CH}_3:\text{OH}:\text{CO}_2\text{H} = 1:3:4$ ) und *p*-Kresotinsäure ( $\text{CH}_3:\text{OH}:\text{CO}_2\text{H} = 1:4:5$ ) werden reducirt und die entstandenen Amidophenylester acetyliert. Oder man condensirt die Kresotinsäuren mit Acetyl-*p*-amidophenol unter Benutzung der bekannten, wasserentziehenden Mittel. Der *o*-Kresotinsäure-*p*-acetylamidophenylester bildet atlasglänzende, weißse, bei 181° schmelzende Blättchen, der *m*-Kresotinsäure-*p*-acetylamidophenylester seidenglänzende, bei 198° schmelzende Nadeln, und der *p*-Kresotinsäure-*p*-acetylamidophenylester Blättchen vom Schmelzpt. 167°. Diese Verbindungen rufen im Organismus nicht jene toxischen Erscheinungen hervor, welche das Salol bewirkt. *Sd.*

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1692. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 174. — <sup>3)</sup> Ber. 26, Ref. 967.



Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation<sup>1)</sup> hat sich ein Verfahren zur Darstellung von *Kresotid-Chloroform* patentiren lassen. Sie fand, daß Phosphoroxychlorid auf o-Homosalicylsäure bei niederer Temperatur einwirkt als auf die Salicylsäure, und läßt man die Einwirkung, nach dem im Patent Nr. 68960 beschriebenen Verfahren, in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol oder Xylol) vor sich gehen, so kann auch das Phosphoroxychlorid durch Phosphorpentachlorid ersetzt werden, was bei der Salicylsäure<sup>2)</sup> nicht möglich ist. Hierbei entsteht aber keine dem Polysalicylid entsprechende Verbindung, sondern das in Chloroform vollständig lösliche Reactionsproduct besteht vorzugsweise aus dem Salicylid homologen *o-Homosalicylid* ( $\beta$ -*Kresotid*),  $[\text{CH}_3[\text{3}]-\text{C}_6\text{H}_3(-\text{CO}[\text{1}], -\text{O}[\text{2}])]\text{4}$ , welches bei 293 bis 295° schmilzt und in seinem Verhalten dem in dem Patent Nr. 68960 beschriebenen Salicylid völlig gleicht. In der Chloroformmutterlauge findet sich noch ein nicht krystallisirendes Nebenproduct. Ebenso wie das Salicylid verbindet sich auch das o-Homosalicylid mit Chloroform zu der Doppelverbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8 \cdot 2\text{CHCl}_3$ , dem *o-Kresotid-Chloroform*, welches durch Kochen des o-Kresotids mit Chloroform erhalten wird, beim Liegen an der Luft theilweise, beim Erhitzen vollständig das Chloroform abgibt und zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden soll. *Wt.*

Prud'homme. Production directe d'indigo artificiels sur la fibre<sup>3)</sup>. — Zur directen Erzeugung von Indigo auf der Faser wird die Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons (das „Indigosalz“ des Handels) aufgedruckt, die dann beim Behandeln mit Alkalien in Indigo übergeht. Das Indigosalz bildet eine krystallinische Paste, die bei 52° schmilzt und das Keton ausscheidet, das sich beim Erkalten wieder löst. In wässriger Lösung des Salzes fällt das Keton beim Erwärmen ebenfalls aus und geht dann nur bei Ueberschufs von Bisulfit wieder in Lösung. Zum Theil erleidet das Salz Reduction, da bei Zusatz von Alkali Chinoleingeruch auftritt. *Ldt.*

K. Heumann und F. Bachofen<sup>4)</sup> berichteten über das Verhalten von Indigo beim Erhitzen von Alkalien. Sie fanden die von Heumann<sup>5)</sup> früher ausgesprochene Ansicht bestätigt, daß die beim Erhitzen von Indigo mit Alkalien entstehende bräunlichrothe Schmelze nicht *Indigweifs*, sondern *Indoxyl* resp.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. f. 1893, S. 614; D. R.-P. Nr. 70158. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, S. 1477 ff. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 821–822. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 225. — <sup>5)</sup> J. pr. Chem. [2] 43, 111.

dessen Alkalisalz enthalte. Zum Nachweis des in der Indigokalischmelze enthaltenen Indoxyls wurde nach den Angaben von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> verfahren, und durch Versetzen der sauren Lösung der Indigokalischmelze mit frisch bereitetem Diazobenzolchlorid in wässriger Lösung *Benzolazoindoxyl* in kleinen, gelbgrün metallglänzenden, bei 229° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die durch Versetzen der sauren Lösung der Indigokalischmelze mit p-Diazobenzolsulfosäure als *Kaliumsalz* erhaltene *Indoxylazobenzolsulfosäure* bildet kleine braune Kryställchen, die beim Reiben intensiv grünen Metallglanz annehmen, sich in Wasser und kaltem Alkohol wenig mit brauner Farbe, in kaltem Ammoniak und verdünnter Natronlauge mit dunkel purpurrother Farbe lösen und Wolle und Seide in schwach saurer Lösung schön rothgelb färben. Durch Versetzen der wässrigen Lösung der Indigokalischmelze mit Brenztraubensäure wurde das *Brenztraubensäureindogenid* in kleinen, braunrothen, bei 190° schmelzenden Nadeln erhalten. Das nach den Angaben von Forrer<sup>2)</sup> durch Versetzen der wässrigen Lösung der Indigokalischmelze mit Isatin unter Zusatz von Soda dargestellte *Indirubin* ist ein braunrothes, beim Reiben metallisch glänzend und stark elektrisch werdendes Pulver. Schliesslich wurde noch nachgewiesen, daß auch beim Erhitzen von Indigo mit stark concentrirter Alkalilauge Indoxyl gebildet wird. Das Vorhandensein von Indigoweiss konnte nicht nachgewiesen werden. Hiernach ist also der beim Erhitzen von Indigo mit Alkalien entstehende Leukokörper nicht Indigoweiss, sondern mit Indoxyl identisch. Wt.

Justinus Mullerus. Ueber die elektrolytische Reduction von Indigo<sup>3)</sup>. — Dieselbe ist zur Zeit in der Technik nicht anwendbar, da Indigoweiss durch verlängerte Einwirkung des galvanischen Stromes (über die Reduction hinaus) weitere Metamorphosen erleidet, ja die Indigoküpen nach einer kürzeren oder längeren Einwirkung des elektrolytischen Wasserstoffs zerstört werden. Entsprechend Wartha und Goppelsroeder geht die Reduction des Indigos erst in der Siedehitze gut und vollständig von statten, in gelöster Form (zum Theil neutralisirte Indigosulfosäure) schon in der Kälte. Diese Leukoidindigosulfosäure wurde an der Luft auf Baumwollgewebe sehr schön zu Blau oxydirt, welches schon durch kaltes Wasser abwaschbar war. Sch.

Fr. Goppelsroeder<sup>4)</sup> wies in einer Notiz über die Hydro-

---

<sup>1)</sup> Ber. 16, 837. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, S. 901 ff. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 17, 1454.  
— <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1633.

genation oder sogenannte Reduction des Indigotins zu Indigweiß darauf hin, daß es ihm gelungen ist, in kaustischer Alkali- oder Erdalkalilösung fein suspendirtes *Indigotin* durch den elektrolitischen Wasserstoff in *Indigweiß* umzuwandeln, daß aber die Umwandlung des Indigblaus in Indigweiß auf elektrochemischem Wege bei gewöhnlicher Temperatur nur eine sehr unvollkommene ist, während sie in der Siedehitze mit Leichtigkeit stattfindet, daß jedoch der Strom nicht zu lange einwirken darf, weil durch eine verlängerte Einwirkung desselben in der Kälte oder in der Wärme auf die Indigküpe das Indigweiß weitere Umwandlungen erleidet und schliesslich zerstört wird. Ferner zeigte Verfasser, daß es möglich ist, auch mit Hülfe des galvanischen Stromes einen Farbstoff, z. B. das *Indigblau*, welches als ein in den gewöhnlichen, beim Färben anwendbaren Flüssigkeiten unlöslicher Körper nicht direct zum Färben oder Bedrucken dienen kann, in eine hydrogenirte Form, z. B. in *Indigweiß*, überzuführen, in welcher es sich in der vorhandenen Aetzalkali- oder Aetzkalklösung auflöst und somit die Faser durchtränkt, um später an der Luft die aufgenommenen Wasserstoffatome durch Oxydation wieder zu verlieren und auf der Faser z. B. als Indigotin fixirt zu bleiben.

Wt.

H. S. Elworthy. Verbesserte Methode und Apparat zur Oxydation von Indigoflüssigkeit<sup>1)</sup>. Engl. Pat. Nr. 18762 vom 19. October 1892. — Behufs gleichmäßiger Oxydation in der Indigküpe wurde ein geeigneter rotirender *Apparat* angegeben. *Sd.*

Prud'homme. Enlavage rouge bon teint sur bleu indigo cuvé<sup>2)</sup>. — Die Brandt'sche Methode von rothem Aetzdruck auf Küpenindigo beruht darauf, daß Indigo von Bromdämpfen leicht zerstört wird. Man benutzt zum Aetzen ein Gemenge von Aluminiumchlorid in Dextrin und einer Paste von Bromnatrium (250 Thle.), Jodkalium (25 Thle.) und Kupfersulfür (25 Thle.). Nach dem Trocknen wird gedämpft, wobei das entstandene Kupferchlorat sich zersetzt und die entstehende unterchlorige Säure Brom frei macht, welches den Farbstoff zerstört. Zugleich wird Thonerde auf der Faser niedergeschlagen. Nach dem Entfernen des Dextrins wird auch Alizarin gefärbt.

Ldt.

Badische Anilin- und Sodafabrik. Farbstoffe der Indigoreihe<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 68372. — Aehnlich wie Phenylglycocoll führen auch seine Methyl- und Aethylderivate durch Behandlung

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 921. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 819—821. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 277—278.

mit rauchender Schwefelsäure von 25 bis 70 Proc. Anhydridgehalt zu Sulfosäuren der Indigoreihe. Die Temperatur ist so niedrig zu halten, daß beim Zufügen neuer Säure keine heftige Reaction stattfindet. Sofort nach völliger Lösung ist das Anhydrid abzustumpfen. Dann wird die Lösung durch einen Luftstrom oder Eisenchlorid etc. oxydirt. Die Farbstoffe ziehen auf Wolle in saurem Bade mit blaugrünen Tönen. *Ldt.*

M. Polonowsky und J. Nitzberg. Sur la teinture au bleu d'indigo combiné avec d'autres colorants<sup>1)</sup>. — Verfasser geben eine detaillirte Uebersicht über die Farbstoffe, die am meisten gebraucht werden, um Indigo zum Theil zu ersetzen. Dieselben bieten jedoch alle keinen vollen Ersatz, da sie, wenn sie wirklich die erforderlichen Eigenschaften haben, zu wenig ökonomisch sind oder, wenn ökonomisch vortheilhaft, in tinctorieller Hinsicht nicht genügen. Nach längeren Versuchen glauben sie in dem Alizarinblau einen Farbstoff gefunden zu haben, der in jeder Hinsicht geeignet ist, als Indigoersatz zu dienen. Die detaillirte Färbvorschrift ist im Original nachzusehen. Die erlangten Farbentöne entsprechen in jeder Hinsicht dem Indigo, sind ebenso lebhaft und besitzen dieselbe Echtheit gegen Säuren und Alkalien. Sie bewirken ferner, daß Indigo fester auf der Faser haftet. Man braucht bei dieser Arbeitsmethode nur den dritten Theil Indigo.

*Ldt.*

H. Wichelhaus. Herstellung von Naphtalinindigo<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 69636. — Da der für den Indigo gangbare Weg vom Phenylglycocol aus für das Naphtylglycocol nur schlechte Ausbeute liefert, so verfährt man wie folgt: Man schmilzt  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin mit Natriumacetat und Chloressigsäure bei 175 bis 185° und dann noch mit Natron bei 285°, bis eine Probe in Wasser einen grünen Niederschlag giebt, der Naphtalinindigo ist und beim Ausziehen der Schmelze mit Wasser zurückbleibt.  $\alpha$ -Naphtalinindigo läßt sich aus Chloroform,  $\beta$ -Naphtalinindigo am besten aus Anilin krystallisirt erhalten. Die Farbstoffe, ebenso wie ihre Sulfosäuren, färben in blaugrünen bis grünen Tönen. *Ldt.*

H. Wichelhaus<sup>3)</sup> stellte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinindigo dar durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem, mit etwas Essigsäure verriebenem Natriumacetat (50 Thle.) mit Chloressigsäure (16 Thle.) und  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphtylamin (24 Thle.) bei einer allmählich auf 180° gesteigerten Temperatur, Zusatz von gepulvertem Kali (50 Thle.), Erhitzen auf 290°, Lösen der rasch abgekühlten

<sup>1)</sup> Monit. scientif. 7, 685–689. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 916. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 2547.

Schmelze in Wasser, Behandeln des schwärzlich grünen Rückstandes mit salzsäurehaltigem heißem Wasser und Reinigen des Farbstoffs durch einmalige Reduction und darauf folgende Krystallisation aus Anilin. Die beiden so erhaltenen Arten von Naphtalinindigo sind grüne, beim Verreiben deutlichen Kupferglanz zeigende Pulver;  $\alpha$ -Naphtalinindigo krystallisirt aus Anilin in schwarz violetten Nadeln,  $\beta$ -Naphtalinindigo bildet bläuliche, weniger deutliche Krystalle.  $\alpha$ -Naphtalinindigo löst sich in gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe;  $\beta$ -Naphtalinindigo löst sich in gewöhnlicher Schwefelsäure mit grüner Farbe und fällt beim Verdünnen wieder aus, in rauchender Schwefelsäure löst er sich mit schön tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen in Blaugrün übergeht. Die Reduction des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinindigos gelingt am besten mit Eisenvitriol und Kali. In folgender Tabelle sind die Farbenercheinungen zusammengestellt, welche bei der Reduction, Sublimation, Lösung, Sulfurirung und Ausfärbung von Benzol- und Naphtalinindigo auftreten:

	Benzolindigo	$\alpha$ -Naphtalinindigo	$\beta$ -Naphtalinindigo
Reductionsproduct in Lösung .	gelb	orange	roth
Dampf . . . . .	roth	violett	blau
Lösung in Anilin, Chloroform, Benzol, Eisessig u. s. w. . .	roth bis violettblau	blau	blaugrün bis grün
Sulfosäure in wässriger Lösung	blau	beim Kochen blau, kalt blaugrün	blaugrün
Sulfosäure auf Wolle und Seide	blau	blau bis grün	grün
Küpfenfärbung auf Baumwolle .	blau	blau bis grün	grün

Wt.

A. Hantzsch und A. Miolati. Zur Bildung innerer Anhydride aus Ketoximsäuren<sup>1)</sup>. — Die Kohlenwasserstoffradicale wirken in den Oximverbindungen, in denen sie direct mit der Ketoximgruppe in Bindung stehen, in dem Sinne, daß sie eine intramolekulare Abspaltung von Wasser (sobald eine solche durch die Constitution der Verbindungen möglich ist) unter Ringschließung begünstigen. Es wird dies an einer Reihe von Beispielen nachgewiesen. Sind jedoch die Kohlenwasserstoffreste an ein dem Carboxyl benachbartes Kohlenstoffatom der  $\beta$ -Ketoximsäuren gebunden, so erschweren oder verhindern sie die intramolekulare

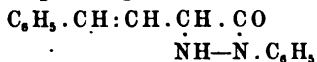
<sup>1)</sup> Ber. 26, 1689—1691.

**Anhydrisirung.** Die Abhängigkeit des Einflusses von der Stellung ist nicht nur auf die Alkyle beschränkt, sie zeigt sich auch bei der Carboxylgruppe. So wurde das *Oxim* der *Aethylbenzoylessigsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ , weder durch Essigsäureanhydrid, noch durch concentrirte Schwefelsäure anhydrisirt. Dasselbe bildet kleine, weisse Krystalle vom Schmelzp. 89 bis 90° und wurde durch Oximirung des rohen Esters der Säure in concentrirt alkalischer Lösung und darauf folgendes Fällen des durch Mineralsäure abgeschiedenen Productes mittelst Kohlensäure aus Natronlauge erhalten. Als offene Säure löst es sich im Gegensatz zu den Oxazolonen schon in der Kälte in Carbonaten auf.

— *Oxim der Acetmalonestersäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CNOH} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ,

entsteht durch anhaltendes Kochen des Acetmalonsäureesters mit Hydroxylaminhydrochlorid in wässrig alkoholischer Lösung und krystallisirt beim Erkalten, bildet aus verdünntem Alkohol weisse Nadelchen vom Schmelzp. 148°. Die Estersäure konnte weder anhydrisirt, noch zur Dicarbonsäure verseift und ebenso wenig durch Verlust eines Carboxyls in Methyloxazon übergeführt werden. Danach sind für die Oxime ganz analoge Erscheinungen festgestellt, wie sie insbesondere von C. Bischoff bei anderen Körperclassen beobachtet worden sind, daß nämlich der Einfluß der Radicale auf intramolekulare Reactionen in hohem Grade von ihrer Stellung abhängig ist. Hr.

G. Pulvermacher. Zur Kenntniss der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure<sup>1)</sup>. — Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenyl- $\alpha$ -Oxycrotonsäure erhielt Biedermann<sup>2)</sup> eine bei 98° schmelzende Verbindung, die er als Diphenyldihydropyridazon ansah. Verfasser hat diese Untersuchung fortgesetzt und ist zu der Ansicht gelangt, daß der genannte Körper folgendermaßen constituirt ist:



Durch Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor spaltet er sich nämlich in Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure, Ammoniak und Anilin. Da eigenthümlicher Weise hierbei keine Reduction der genannten Säure stattfindet, hat Verfasser diese direct mit Jodwasserstoff und Phosphor gekocht und gefunden, daß sie keine Veränderung erleidet. Erst beim Erhitzen auf 160° im Einschlußrohr findet Reduction statt unter Bildung von *Phenylbuttersäure* (Schmelzp. 47 bis 48°). Ht.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 462—464. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 4079.

A. Hantzsch und A. Miolati<sup>1)</sup> veröffentlichten eine Untersuchung über den Einfluss der alkoholischen Radicale auf die Beständigkeit einiger innerer Anhydride von Oximidosäuren, deren Resultate allgemein dahin zusammengefasst werden können, dass der schützende Einfluss, welchen die alkoholischen Radicale im Hinblick auf die Spaltung dieser Anhydride durch Alkalien ausüben, einmal mit dem Molekulargewicht und ferner mit der Anzahl der im Alkyl vorhandenen Methylgruppen zunimmt. Die Versuche wurden angestellt mit dem nach den Angaben von Gabriel und Max<sup>2)</sup> aus Phtalylessigsäure dargestellten *inneren Anhydride des Oxims der Acetylbenzoësäure*, ferner mit dem aus o-Propiophenoncarbonsäure durch Behandeln mit einer alkalischen Hydroxylaminlösung gewonnenen *inneren Anhydride des Oxims der Propionylbenzoësäure*, welches kleine, weisse, bei 113 bis 114° schmelzende, nur in siedendem Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet, mit dem aus der correspondirenden Butyrophenoncarbonsäure dargestellten und in langen, feinen, bei 60° schmelzenden, in Alkohol und siedendem Wasser leicht löslichen Nadeln krystallisirenden *inneren Anhydride des Oxims der Butyrylbenzoësäure*, mit dem sehr feine, bei 77 bis 78° schmelzende Nadeln darstellenden *inneren Anhydride des Oxims der Isobutyrylbenzoësäure*, mit dem schon früher aus Benzylidenphtalid gewonnenen *inneren Anhydride des Oxims der Phenylacetylbenzoësäure*<sup>3)</sup> und endlich mit dem aus der Benzoylbenzoësäure dargestellten und glänzende, bei 162° schmelzende, dem trimetrischen Systeme angehörende Nadeln bildenden *inneren Anhydride des Oxims der o-Benzoylbenzoësäure*. Wt.

Frank H. Thorp<sup>4)</sup> untersuchte das Verhalten der *o-Benzoylbenzoësäure gegen Hydroxylamin*. Durch achtstündiges Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit 3 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol im geschlossenen Rohre auf 130° erhielt er einen nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 191 bis 193° schmelzenden Körper, welcher nach dem Sublimiren und nochmaligen Umkrystallisiren aus Eisessig in langen, schönen, bei 202 bis 203° schmelzenden, in Alkalien und Wasser unlöslichen Nadeln erhalten wurde und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130° o-Phtalsäure und salzsaures Anilin lieferte. Der Körper war nicht das Anthrachinonmonoxim, sondern erwies sich als *Phtalanil*. Danach war also das zuerst gebildete

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 79. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, S. 1216; f. 1884, S. 1272 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, S. 1492 ff. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 1261.

Benzoylbenzoësäureoxim bei der hohen Temperatur und in Gegenwart der Salzsäure durch die Beckmann'sche Umlagerung in Phtalanilsäure umgewandelt, welche beim Sublimiren unter Verlust von 1 Mol. Wasser in Phtalanil übergegangen war. Das Oxim,  $C_6H_5C(NOHC_6H_4COOH)$ , durch Kochen von o-Benzoylbenzoësäure mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in hübschen, langen, bei 159 bis 160° schmelzenden, in kaltem Alkohol und Ligroin ziemlich schwer, in heißem Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslichen Nadeln. Auch in Alkalien ist das Oxim sehr leicht löslich und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 130° zersetzt es sich unter Bildung von o-Phtalsäure und salzsaurem Anilin. Wie sich nachträglich <sup>1)</sup> herausstellte, lag in dieser Verbindung nicht das Oxim selbst, sondern sein *Anhydrid* vor. Hieran anschließend wurden noch einige Salze des Oxims dargestellt. Das Silber-Ammoniumsalz,  $C_6H_5C(NOAg)C_6H_4COONH_4$ , wurde durch Lösen des Oximanhydrids in Ammoniak und Fällen mit Silbernitratlösung als weißer, krystallinischer, am Licht sich färbender Niederschlag erhalten. Das durch Kochen des Oximanhydrids mit Barytwasser dargestellte Baryumsalz,  $C_{14}H_9O_3N_2Ba$ , ist ein ebenfalls krystallinischer, in Alkohol und Aether unlöslicher, mit concentrirter Salzsäure sich schon in der Kälte unter Abscheidung des ursprünglichen Anhydrids zersetzender Niederschlag. Das Kaliumsalz,  $C_{14}H_9O_3NK_2 \cdot 3H_2O$ , durch Kochen des Anhydrids mit concentrirter Kalilauge gewonnen, krystallisirt in dünnen, durchsichtigen, in Wasser sehr leicht löslichen Blättchen.

Wt.

Gust. Komppa <sup>2)</sup> veröffentlichte eine neue Synthese des Cumarons, welches darin besteht, daß o-Amido- $\omega$ -chlorstyrol durch Diazotiren und Kochen mit Wasser in o-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol und dieses durch Kochen mit wässriger Kalilauge unter Abspaltung von Salzsäure in Cumaron übergeführt wird. Das als Ausgangsmaterial dienende, schon von Lipp <sup>3)</sup> dargestellte o-Nitro- $\omega$ -chlorstyrol erhielt er in der Weise, daß 57,5 g krystallisirte Soda in 400 ccm Wasser gelöst, durch Einleiten von Chlor in Natriumhypochlorid übergeführt, diese Flüssigkeit in eine auf 50° erwärmte Lösung von 39 g o-Nitrozimmtsäure und 15 g Kaliumcarbonat in 400 ccm Wasser eingetragen, nach zweistündigem Stehen die überschüssige unterchlorige Säure mit

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1795. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2963. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, S. 888.



schweifiger Säure zerstört, mit Soda gesättigt und mit Aether extrahirt wurde. Das so erhaltene *o*-Nitro- $\omega$ -chlorstyrol bildet lange, gelbliche, bei 57,5 bis 58,5° schmelzende Nadeln und wird mittelst Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure zu *o*-Amido- $\omega$ -chlorstyrol reducirt, welches aus Ligroin in langen, schönen Prismen, aus Alkohol nach Messungen von J. F. Wük in stark lichtbrechenden, gut ausgebildeten, monoklinen Krystallen erhalten wird. Das *Platinchloriddoppelsalz*,  $(C_8H_5NCl_2)_2PtCl_4$ , krystallisirt in langen, braungelben Nadeln. Durch Diazotiren unter Eiskühlung und späteres Kochen mit Wasser wird das *o*-Amido- $\omega$ -chlorstyrol in das lange, dicke, bei 54,5 bis 55,5° schmelzende, in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und heissem Ligroin leicht, in kaltem Ligroin und Wasser schwer lösliche Nadeln bildende *o*-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol,  $C_8H_4(-OH, -CHCHCl)$ , übergeführt. Dasselbe giebt mit concentrirter Schwefelsäure und Natriumnitrit eine violette, mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung. Beim Kochen mit ziemlich concentrirter Kalilauge verwandelt es sich in das schon von Rössing<sup>1)</sup> dargestellte *Cumaron*,  $C_8H_4(-O-, -CH=)CH$ , welches ein farbloses, bei 172 bis 174° (uncorr.) siedendes Oel darstellt, in Alkalien unlöslich ist, ein höheres specifisches Gewicht als Wasser besitzt, und durch Schwefelsäure in amorphe Producte umgewandelt wird.

Wt.

St. v. Kostanecki. Notiz über die 2,3-Oxynaphtoessäure<sup>2)</sup>. — St. v. Kostanecki wies im Hinblick darauf, dafs vom  $\beta$ -Naphtol sich theoretisch zwei Salicylsäuren (2,1 und 2,3) ableiten, und dafs nach den Untersuchungen von Rabe<sup>3)</sup> die 2,1-Oxynaphtoessäure in der bei 157° schmelzenden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vorliegt, nach; dafs die bei 216° schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure, welche, wie er<sup>4)</sup> früher fand, bei der Destillation mit Essigsäureanhydrid ein Dinaphtoxanthon liefert, die 2,3-Oxynaphtoessäure ist. Er fand nämlich, dafs, während die bei 157° schmelzende  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure sowohl mit Diazobenzolchlorid als auch mit salpetriger Säure unter Abspaltung der Carboxylgruppe reagirt, so dafs man nur Phenylazo- $\beta$ -naphtol resp.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol erhält, man aus der isomeren, bei 216° schmelzenden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure ohne Schwierigkeiten eine Azo- und eine Nitrososäure erhalten kann. Die durch Behandeln von  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp. 216° mit Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung und Zersetzen des gebildeten Natriumsalzes mit Salzsäure gewonnene 1-Phenyl-

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, S. 1043. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2397—2900. — <sup>3)</sup> Ber. 22, 392; JB. f. 1889, S. 1787 ff. — <sup>4)</sup> Ber. 25, 1640; JB. f. 1892, S. 1604 ff.

*azo-2,3-oxynaphtoësäure*,  $C_6H_5N=N-C_{10}H_5(-OH, -COOH)$ , krystallisirt aus Eisessig in braunrothen, bei  $232^\circ$  schmelzenden Nadeln. Sie färbt Beizen nur nach längerem Stehen und sehr schwach an. Die durch Versetzen von  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp.  $216^\circ$  in alkalischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Natriumnitrit und Eintragen der erhaltenen Lösung unter Umrühren in kalte, verdünnte Salzsäure erhaltene *1-Nitroso-2,3-Oxynaphtoësäure*,  $C_{10}H_5(-O, -NOH)COOH$ , bildet, aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt, rothe, bei  $185^\circ$  unter Zersetzung schmelzende, in concentrirter Schwefelsäure sich mit braungelber Farbe lösende Tafeln. Sie färbt Eisenbeize schön grün, aber die Färbungen sind gegen kochende Seifenlösung wenig widerstandsfähig. Sowohl in der 1-Phenylazo-, als auch in der 1-Nitroso-2,3-oxynaphtoësäure ist das Carboxyl fest gebunden, so daß es nur schwierig gelingt, dasselbe abzuspalten. Deshalb wurde die 1-Nitroso-2,3-oxynaphtoësäure (1 Thl.) durch Kochen in alkoholischer Lösung (20 Thle.) mit salzsaurem Hydroxylamin ( $1\frac{1}{2}$  Thle.) und einigen Tropfen Salzsäure in die  *$\alpha$ -Naphtalindioximanhydrid-*

*carbonsäure*,  $C_{10}H_5(=N-O, =N, -COOH)$ , umgewandelt, welche aus Alkohol oder Eisessig in weißen Nadeln krystallisirt, bei  $294^\circ$  schmilzt, unzersetzt sublimirt, mit Kalilauge ein weißes Kaliumsalz liefert und beim Kochen mit Kalilauge im Ueberschuß oder mit 50procentiger Schwefelsäure in das schon von Goldschmidt und Schmidt<sup>1)</sup> beschriebene, in Nadeln krystallisirende und bei

$78^\circ$  schmelzende  *$\alpha$ -Naphtalindioxim*,  $C_{10}H_5(=N-O, =N)$ , übergeführt wird. Da nun in diesem Dioxim die beiden Stickstoffatome sicher die Stellen 1 und 2 einnehmen, so kann in seiner Carbonsäure die Carboxylgruppe nicht an der 1-Stelle stehen und es ist auf einem von Rabe's (l. c.) Versuchen unabhängigen Wege gezeigt, daß in der bei  $216^\circ$  schmelzenden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure das Carboxyl eine andere Stelle als 1 einnimmt. Die durch die Carboxylgruppe besetzte Stelle kann dann nur die 3-Stelle sein, da die Säure alle die eine Salicylsäure charakterisirenden Reactionen zeigt, welcher Auffassung auch das Verhalten der Säure bei der Oxydation nicht widerspricht, wobei stets Phtalsäure erhalten wird. Wt.

H. Hosaeus<sup>2)</sup> bringt Beiträge zur Kenntnifs der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure vom Schmelzp.  $216^\circ$ , behufs Aufklärung ihrer Constitution. Derselbe folgert aus ihrem Verhalten gegen Phosphor-

<sup>1)</sup> Ber. 17, 2066; JB. f. 1884, S. 970 ff. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 665—673.

pentachlorid und Kaliumpermanganat, daß sie ihr Carboxyl und Hydroxyl auf die beiden Kerne des Naphtalins vertheilt enthalte. — Beim einstündigen Erwärmen von 1 Mol.  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit  $1\frac{1}{4}$  bis  $1\frac{1}{3}$  Mol. Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit bildet sich das *Oxynaphtoë-phosphorsäurechlorid*, ein dunkel gefärbtes Oel, das mit viel Petroläther extrahirt wurde. Beim Abdunsten des Lösungsmittels im Vacuum hinterblieben rein weiße Nadeln vom Schmelzp.  $63^\circ$ . Beim Stehen über Kalilauge und Wasser liefert das äußerst leicht zersetzliche Chlorid die  $\beta$ -*Oxynaphtoëphosphorsäure*,  $C_{11}H_4PO_6$ . Diese Säure ist löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Aether, und schmilzt unzersetzt bei  $174^\circ$ . Beim längeren Kochen der wässerigen Lösung zerfällt sie in Phosphorsäure und  $\beta$ -Oxynaphtoësäure. Beim achtstündigen Erhitzen von 1 Mol.  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit  $3\frac{1}{2}$  Mol. Phosphorpentachlorid im Rohr auf  $180^\circ$  entsteht zunächst das *Chlornaphtotrichlorid*, ein dunkles Oel von grünlicher Fluorescenz, das, in Eisessig gelöst, mit überschüssigem Wasser gekocht wurde. Beim Erkalten scheidet sich die  $\beta$ -*Chlornaphtoësäure* in dichten gelben Krusten vom Schmelzp.  $193^\circ$  ab. In reinerem Zustande wurde diese Säure erhalten durch Destillation von 1 Thl.  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit dem zehnfachen Gewicht Phosphorpentachlorid. Aus verdünntem Alkohol und sodann aus viel siedendem Wasser krystallisirte die Säure in gelben Nadeln, die den constanten Schmelzp.  $216^\circ$  zeigten. — *Kalksalz der  $\beta$ -Chlornaphtoësäure*,  $(C_{10}H_6ClCO_2)_2Ca + 2H_2O$ . Die alkoholische Lösung der trockenen Säure wurde mit geglühter Soda erhitzt, filtrirt, der Alkohol verjagt, und die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit Calciumchlorid gefällt. — Reduction der in Wasser suspendirten  $\beta$ -Chlornaphtoësäure mittelst 3 proc. Natriumamalgams bei einer Temperatur von 10 bis  $12^\circ$  führte zur  $\alpha$ -*Naphtalincarbonsäure* vom Schmelzp.  $160^\circ$ . — *Oxydation* von 50 g  $\beta$ -Oxynaphtoësäure in einer wässerigen Lösung von 30 g Kalihydrat mittelst 200 g Kaliumpermanganat in 12 Thln. Wasser lieferte *Hemimellithsäure*. — Beim Eintragen von 1 Thl.  $\beta$ -Oxynaphtoësäure in ein Gemisch von 2 Thln. concentrirter und 2 Thln. krystallisirter rauchender Schwefelsäure schied sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig verdünnter Salzsäure die *Oxynaphtoësulfoäure*,  $C_{11}H_5O_6S + 4H_2O$ , in hellgelben Nadeln ab. Ihr *neutrales Baryumsalz*,  $C_{11}H_5O_6S \cdot Ba + 5H_2O$ , erhält man durch Versetzen ihrer concentrirten wässerigen Lösung mit kalt gesättigter Barylösung bis zum Eintritt der alkalischen Reaction. Aus Wasser krystallisirt das Salz in weißen Nadeln, die ihr

Krystallwasser erst bei  $160^{\circ}$  verlieren. Beim Eintragen des sauren Natriumsalzes der Säure, das durch Versetzen der heißen concentrirten wässerigen Lösung der Sulfosäure mit concentrirter Kochsalzlösung erhalten wurde, in 5 Thle. geschmolzenen Aetzkalis bei einer Temperatur von  $260^{\circ}$  entsteht eine dunkel gefärbte Schmelze, aus der durch Lösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Wasser die *Dioxynaphtalincarbon-säure*,  $C_{11}H_8O_4 + H_2O$ , gewonnen wurde. Diese äußerst beständige Säure krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln vom Schmelzp.  $265^{\circ}$ , reducirt Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung in der Wärme. Beim Sättigen ihrer alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff bildet sich ihr *Aethylester*,  $C_{13}H_{12}O_4$ . Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wohlausgebildeten Nadeln vom Schmelzp. 148 bis  $150^{\circ}$ . Ihre *Diacetylverbindung*,  $C_{15}H_{12}O_6$ , unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt, aus wenig Eisessig umkrystallisirt, bei  $188^{\circ}$ . *Rh.*

J. Schmid <sup>1)</sup> behauptet in seiner Notiz über die Constitution der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure vom Schmelzp.  $216^{\circ}$  und einiger daraus abgeleiteter Säuren im Widerspruch zu Hosaeus <sup>2)</sup>, daß bei der Oxydation der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mittelst Kaliumpermanganat nur *o*-Phtalsäure entsteht. Derselbe schreibt ihr daher die Constitution einer *o*-2,3-Naphtolcarbonsäure zu. Nach demselben entstehen ferner bei der Sulfurirung der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure mit 2 bis 4 Thln. concentrirter oder schwach rauchender Schwefelsäure stets zwei isomere  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäuren (vergl. D. R.-P. Nr. 69 357), die  *$\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure S*, identisch mit der von Hosaeus erhaltenen Sulfosäure, und die  *$\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure L*. Letztere bildet leicht lösliche, schwer krystallirende neutrale Salze, dagegen gut krystallisirende saure Salze. Bei der alkalischen Oxydation der Salze der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure mittelst Kaliumpermanganat entstehen die entsprechenden *Monosulfoptalsäuren*, die sich leicht in die *o*- resp. *m*-Oxyptalsäuren überführen ließen. Durch weitere Vergleichung der  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäuren mit den  $\beta$ -Naphtolmonosulfosäuren von Baeyer und Schäffer folgert Verfasser für die  $\beta$ -Oxynaphtoëmonosulfosäure *L* die Constitution 2, 3, 6 und für die Säure *S* die Constitution 2, 3, 8, da bei der weiteren Sulfurirung dieser beiden Monosulfosäuren ein und dieselbe  *$\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure* entsteht. — Die 2,7-Dioxynaphtoësäure wird bei der Einwirkung von Kohlensäure auf 2,7-Dioxynaphtalin-

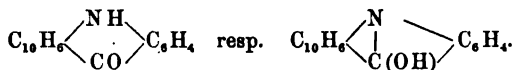
<sup>1)</sup> Ber. 26, 1114—1121. — <sup>2)</sup> Siehe vorst. Ref.

natrium bei hoher Temperatur erhalten. Sie bildet gelbliche, verfilzte Nadelchen, die sich bei 240° bräunen und bei 254 bis 256° schmelzen. — Die 2,6-Dioxynaphtoësäure *L* krystallisirt in langen, feinen, gelben Nadeln, die sich bei 200° bräunen und bei 225 bis 228° schmelzen. — Die 2,3,8-Dioxynaphtoësäure *S* liefert, aus Wasser umkrystallisirt, gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 265 bis 267°. — Die 2,3,6,8- $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure (vergl. D. R.-P. Nr. 67 000) giebt beim Verschmelzen mit 2 bis 3 Thln. Aetznatron oder Aetzkali eine Dioxynaphtoëmonosulfosäure, der nach ihrem Verhalten die Constitution  $C_{10}H_4(\overset{1}{O}H)(\overset{2}{CO}\overset{3}{O}H)(\overset{4}{SO}_2\overset{5}{H})(\overset{6}{O}H)$  zukommt. Das saure Baryumsalz der Säure krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu demselben wird die freie Dioxynaphtoëmonosulfosäure nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in feinen, blafs gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln erhalten. Beim Verschmelzen mit 3 Thln. Aetzkali auf 310 bis 320° liefert sie eine aus Toluol in gelben Nadeln bei 255 bis 257° schmelzende Säure. — Eine isomere Dioxynaphtoëmonosulfosäure unbekannter Constitution bildet sich aus einer isomeren  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure und läßt sich von der eben beschriebenen Dioxynaphtoëmonosulfosäure durch Ausziehen der sauren Baryumsalze mit heifsem Wasser leicht trennen. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt sie in centimeterlangen, breiten, weissen Nadeln. — Beim Erhitzen der sauren Alkalisalze der  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure mit der doppelten Gewichtsmenge concentrirten wässerigen Ammoniaks im Druckgefäfs auf 240 bis 280° entsteht die  $\beta$ -Amidonaphtoëdisulfosäure,  $C_{10}H_4(N\overset{1}{H}_2)(\overset{2}{CO}\overset{3}{O}H)(\overset{4}{SO}_2\overset{5}{H})(\overset{6}{O}H)_2$ . Dieselbe bildet weifse, in Wasser leicht lösliche Nadelchen, die sich in wässerigen Alkalien mit gelbgrüner Fluorescenz lösen. Durch ein- bis zweistündiges Schmelzen mit 2 Thln. Aetznatron bei 200 bis 240° liefert diese Säure die  $\beta$ -Amidodioxynaphtoëmonosulfosäure,  $C_{10}H_4(N\overset{1}{H}_2)(\overset{2}{CO}\overset{3}{O}H)(\overset{4}{SO}_2\overset{5}{H})(\overset{6}{O}H)$ . (Vergl. Franz. Pat. Nr. 224 260.) Diese Amidosäure giebt mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, die durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die oben beschriebene Dioxynaphtoëmonosulfosäure zerfällt. Rh.

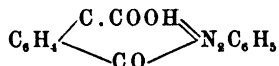
Auch M. Schöppf<sup>1)</sup> erklärt in seinem Beitrag zur Constitution der bei 216° schmelzenden  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure dieselbe für eine

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1121—1124.

2,3-Oxynaphtoësäure. Nach früheren Versuchen des Verfassers entstehen bei der Einwirkung von Anilin auf dieselbe hauptsächlich  $\beta$ -Anilidonaphtoësäure und  $\beta$ -Oxynaphtoësäureanilid. Die Anilidosäure liefert nun, je nach der Wahl des Condensationsmittels, Chlorzink oder verdünnte Salzsäure, zwei isomere, um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindungen von der Formel



Mit Chlorzink entsteht ein bei 242 bis 244° schmelzendes, in goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Product, das durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° oder durch Destillation im luftverdünnten Raum in die isomere, über 290° schmelzende, ebenfalls in Blättchen mit grünlichem Reflex krystallisirende Verbindung übergeht. Letztere bildet sich auch durch Schmelzen von  $\beta$ -Oxynaphtoësäureanilid mit Chlorzink bei 230 bis 250°. Bei der Destillation des aus der Anilidonaphtoësäure mit Chlorzink erhaltenen Condensationsproductes über Zinkstaub im Wasserstoffstrom entsteht ein Dihydrophenonaphtacridin, das in fast farblosen Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 168° krystallisirt. — Bei der Oxydation der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat gewann Verfasser ein Derivat der Phtalsäure, die *o*-Carboxyphenylglyoxylsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{CO}\cdot\text{COOH}$ , die mit Phenylhydrazin die 3-Phenylphtalazon-1-carbonsäure



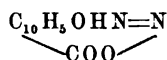
giebt. Diese Säure krystallisirt aus Alkohol und sodann Toluol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 221 bis 222°, ist in Alkalien leicht löslich und fällt aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren wieder aus. Die Carboxyphenylglyoxylsäure selbst kann aus der mit Salzsäure versetzten Oxydationsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden, und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oel, das im Exsiccator in Nadeln erstarrt.

*Rh.*

S. Robertson. Zur Kenntniß der  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp. 216° und von deren Derivaten<sup>1)</sup>. — S. Robertson beschrieb einige Derivate der von R. Schmitt und E. Burkard durch Erhitzen von trockenem p-Naphtolnatrium mit flüssiger Kohlensäure im Autoclaven auf 270 bis 280° dargestellten

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 534—536.

$\beta$ -Naphtolcarbonsäure vom Schmelzp.  $216^{\circ}$ . Beim Behandeln dieser  $\beta$ -Naphtolcarbonsäure mit Salpetersäure erhält man je nach den Verhältnissen eine Mono- oder eine Dinitrosäure. Die *Mononitro- $\beta$ -naphtolcarbonsäure*,  $C_{10}H_5(NO_2)OHCOOH$ , krystallisirt in glänzenden, goldgelben, unter Zersetzung bei  $233$  bis  $238^{\circ}$  schmelzenden, in Wasser sehr schwer, in Eisessig schwer, in Methyl- und Aethylalkohol leicht löslichen Prismen. Das *Natriumsalz*,  $C_{10}H_5(NO_2)OHCOONa$ , bildet goldglänzende Prismen; das *Ammoniumsalz*,  $C_{10}H_5(NO_2)OHCOONH_4$ , gelbe, glänzende, fächerförmig gruppirte, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln; das *Kaliumsalz*,  $C_{10}H_5(NO_2)OHCOOK$ , citronengelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln. Die Lösungen dieser drei Alkalisalze sind tief braunroth gefärbt. Der *Aethyläther*,  $C_{10}H_5(NO_2)OHCOOC_2H_5$ , wird in glänzenden, grünlichen, bei  $160^{\circ}$  schmelzenden, in Alkohol und Eisessig schwer löslichen Nadeln erhalten und durch Alkalien schon in der Kälte verseift. Die durch Reduction der Mononitrosäure gewonnene *Monoamido- $\beta$ -naphtolcarbonsäure*,  $C_{10}H_5(NH_2)OHCOOH$ , krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln mit violettem Schimmer. Durch Kochen mit Säuren wird sie in Dioxynaphtalincarbonensäure übergeführt. Sie zersetzt sich vor dem Schmelzen unter Bildung eines rothen Farbstoffs. Das *salzsaure Salz* bildet weiße, glänzende Nadeln. Die *Diazonaphtolcarbonsäure*



krystallisirt aus Essigäther in langen, braungelben Nadeln und wird bei der Zersetzung nach der Sandmeyer'schen Vorschrift in die bei  $30^{\circ}$  schmelzende *Chlornaphtolcarbonsäure*,  $C_{10}H_5.OH.ClCOOH$ , übergeführt. Die ebenfalls durch Zersetzen der Diazosäure mit Schwefelsäure vom Siedep.  $140^{\circ}$  gewonnene *Dioxynaphtalincarbonensäure*,  $C_{10}H_5(OH)_2COOH$ , krystallisirt aus absolutem Alkohol in langen, grünlichen Nadeln. Die *Dinitronaphtolcarbonsäure*,  $C_{10}H_4(OH)(NO_2)_2COOH$ , bildet hellgelbe, glänzende, unter Zersetzung bei  $252^{\circ}$  schmelzende Nadeln, ihr *Aethyläther*,  $C_{10}H_4(OH)(NO_2)_2COOC_2H_5$ , weiße, prismatische, bei  $198^{\circ}$  schmelzende, in Alkohol und Eisessig fast nicht, in Benzol lösliche Nadeln. Durch Glühen der beiden Nitrosäuren mit Kalk wurde die Stellung der beiden Nitrogruppen in den beiden Säuren ermittelt. Wt.

Gesellschaft chemischer Industrie. Darstellung einer  $\beta$ -Amidooxynaphtoësulfosäure<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 69740. — Die  $\beta$ -Amidonaphtoëdisulfosäure erhält man aus der  $\beta$ -Oxynaphtoë-

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 917.

disulfosäure des Patents Nr. 67 000 durch Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak 10 Stunden lang auf 240 bis 280°. Die Säure wird dann durch die Natronschmelze in die  $\beta$ -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure übergeführt, die weiß, in Wasser sehr schwer lösliche Prismen bildet. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich und fluoresciren dunkelgrün. *Ldt.*

### Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

V. Villiger<sup>1)</sup> berichtete, im Anschluß an die Untersuchungen von A. Baeyer<sup>2)</sup> über die Reductionsproducte der Phthalsäure und Terephthalsäure, über die *Reductionsproducte der Isophthalsäure* und wies die völlige Identität der von ihm aus Isophthalsäure gewonnenen mit den von Perkin<sup>3)</sup> synthetisch dargestellten Hexahydroisophthalsäuren nach. Zur Darstellung der *Isophthalsäure* wurde nach der von Baeyer<sup>4)</sup> für die Gewinnung der Terephthalsäure angegebenen Methode verfahren: Etwas mehr als 2 Mol. Brom wurden in siedendes m-Xylol (106 g) eintropfen gelassen, das Reactionsproduct durch Digeriren mit Kaliumacetat (250 g) in alkoholischer Lösung (750 g) bei Wasserbadtemperatur in m-Xylylendiacetat übergeführt, vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt und der Alkohol abdestillirt. Das so erhaltene m-Xylylendiacetat wurde mit einer Lösung von Aetznatron (100 g) in Wasser (1 $\frac{1}{2}$  Liter) übergossen und mit Kaliumpermanganatlösung (500 g Kaliumpermanganat in 5 Liter Wasser gelöst) oxydirt. Aus der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten, mit Bisulfit versetzten Lösung wurde die Isophthalsäure mit Schwefelsäure ausgefällt, dieselbe zur Entfernung der sie verunreinigenden Toluylsäure nochmals mit Kaliumpermanganat (100 g) oxydirt, und zur Trennung von der ihr beigemischten Terephthalsäure in das Baryumsalz übergeführt. Das bis zur staubigen Trockne eingedampfte, feingepulverte Baryumsalz wurde mit kaltem Wasser extrahirt, wobei die Terephthalsäure zurückbleibt und die Säure aus der Baryumsalzlösung nun mit Salzsäure ausgefällt. Zur Reduction der so erhaltenen Isophthalsäure wurde nach der von Aschan<sup>5)</sup> zur Reduction der Benzoësäure benutzten Methode verfahren, indem 40 g Isophthalsäure in einer Lösung von 70 g krystallisirter Soda in 300 ccm Wasser

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 255. — <sup>2)</sup> JB. f. 1888, S. 814 ff.; f. 1889, S. 714 ff.; f. 1890, S. 1836 ff.; f. 1891, S. 1984 ff.; Ann. Chem. 269, 145. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 1891, S. 798 ff. — <sup>4)</sup> JB. f. 1888, S. 814 ff. — <sup>5)</sup> JB. f. 1891, S. 1814 ff.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.



gelöst, bei einer Temperatur von 40 bis 50° unter gleichzeitigem Einleiten eines Kohlensäurestromes im Laufe von zwei Tagen mit 2 kg 3proc. Natriumamalgam behandelt wurden. Aus dem nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether gewonnenen rohen Reductionsproducte eine einheitliche Säure zu isoliren, gelang nicht. Nur einmal wurde eine geringe Menge einer anscheinend einheitlichen Säure erhalten, welche in kleinen, sternförmig gruppirt, in Wasser ziemlich leicht löslichen, bei 158 bis 160° schmelzenden Prismen krystallisirte und von Kaliumpermanganat momentan zerstört wurde. Zur Darstellung der *Hexahydroisophtalsäure* wurde die rohe Hydroisophtalsäure (je 5 g) durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (30 bis 35 ccm) im geschlossenen Rohre auf 100°, Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser, Neutralisiren zur Hälfte mit Soda, Sättigen mit Kochsalz und Extrahiren mit Aether in das ein dickes, braunes Oel darstellende Hydrobromid übergeführt. Das aus 20 g Hydrosäure gewonnene Hydrobromid wurde in 10proc. Sodalösung gelöst und unter Eiskühlung und Einleiten eines Kohlensäurestromes mit 500 g 3proc. Natriumamalgam reducirt, das überschüssige Bromid mit Kaliumpermanganat zerstört, nach dem Zusatz von Bisulfitlösung mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Säure erwies sich als ein Gemenge der beiden geometrisch isomeren *Hexahydroisophtalsäuren*, die nach dem Verfahren von Perkin (l. c.) getrennt wurden, indem das in Ammoniak gelöste Säuregemisch in heisse concentrirte Chlorcalciumlösung eingegossen wurde. Aus dem hierbei sich abscheidenden schwer löslichen Calciumsalz wurde die *maleinoide cis-Hexahydroisophtalsäure* in flachen, bei 161 bis 163° schmelzenden Prismen und aus der Mutterlauge die *fumaroide trans-Hexahydroisophtalsäure* vom Schmelzp. 118 bis 120° erhalten. Beide Säuren erwiesen sich als völlig identisch mit den von Perkin (l. c.) synthetisch dargestellten Hexahydroisophtalsäuren. Wt.

V. Villiger<sup>1)</sup> hat die hydrirten Phtalsäuren und das p-Diketohexamethylen krystallographisch untersucht. Nach ihm bildet die *trans(fumaroide)-A<sup>8,5</sup>-Dihydrophthalsäure* meist nur mikroskopische, schlecht ausgebildete Krystalle. Aus concentrirter Eisessiglösung wurden nach längerem Stehen etwa 1/2 mm lange Krystalle erhalten, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören und matte, dicke Tafeln nach einem Pinakoid mit

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 21, 344.

pyramidaler Endigung darstellten. Das Axenverhältniß wurde zu  $a:b:c = 0,394:1:1,508$  berechnet. Beobachtete Formen sind:  $c = \{001\}0P$ ;  $o = \{112\}\frac{1}{2}P$ ;  $b = \{010\}\infty P$ ;  $m = \{110\}\infty P$ ; außerdem an vielen Krystallen ein nicht meßbares Brachydoma. Die Krystalle sind gewöhnlich tafelförmig nach der Basis, brachydiagonal verlängert, jedoch nur einseitig ausgebildet. Gemessene Winkel sind:  $(112):(1\bar{1}2) = 38^\circ 30'$ ;  $(112):(11\bar{2}) = 51^\circ 50'$ ;  $(112:1\bar{1}\bar{2}) = 66^\circ 44'$ . — Die *maleinoide*  $\mathcal{A}^{3,5}$ -*Dihydrophthalsäure* krystallisirt monosymmetrisch. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 1,404:1:1,417$ ; der Winkel  $\beta = 63^\circ 30'$ . Beobachtete Formen sind:  $a = \{100\}\infty P$ ;  $r = \{101\} - P$ ;  $m = \{120\}\infty P$ ;  $c = \{001\}0P$ ;  $\{\bar{3}04\} + \frac{3}{4}P$ ; die aus Aether erhaltenen Krystalle zeigen außerdem eine Reihe positiver Hemidomen, welche annähernd auf die Symbole:  $\{\bar{1}07\} = +\frac{1}{7}P$ ;  $\{\bar{2}07\} = +\frac{2}{7}P$  und  $\{\bar{4}07\} = +\frac{4}{7}P$  führten. Gemessene Winkel sind:  $(100):(001) = 63^\circ 30'$ ;  $(100):(101) = 31^\circ 35'$ ;  $(100):(120) = 68^\circ 18'$ ;  $(101):(120) = 71^\circ 30'$ ;  $(001):(\bar{3}04) = 45^\circ 35'$ ;  $(001):(\bar{1}07) = 8^\circ 11'$ ;  $(001):(\bar{2}07) = 16^\circ 23'$ ;  $(001):(\bar{4}07) = \text{ca. } 35\frac{1}{2}^\circ$ . Die aus Wasser erhaltenen Krystalle sind theils orthodiagonal, theils vertical verlängert, die aus Aether gewonnenen dünntafelig nach  $\{101\}$ . — Die  $\mathcal{A}^{2,4}$ -*Dihydrophthalsäure* krystallisirt ebenfalls monosymmetrisch. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 1,45:1:1,602$ , der Winkel  $\beta = 74^\circ 56'$ . Beobachtete Formen sind:  $a = \{100\}\infty P$ ;  $q = \{011\}P$ ; an manchen Krystallen tritt eine Reihe klein ausgebildeter positiver Hemidomen auf mit den Flächen:  $\sigma = \{\bar{1}02\} + \frac{1}{2}P$ ;  $\varrho = \{\bar{1}03\} + \frac{2}{3}P$ . Selten und klein treten noch die Flächen  $\{001\}0P$  und  $\{010\}\infty P$  auf. Die Krystalle bilden, aus Alkohol krystallisirt, gelbliche Tafeln mit vorherrschendem Orthopinakoid. Gemessene Winkel sind:  $(011):(0\bar{1}1) = 114^\circ 14'$ ;  $(100):(011) = 81^\circ 53'$ ;  $(\bar{1}00):(\bar{1}02) = 72^\circ 3'$ ;  $(\bar{1}00):(\bar{2}03) = 63^\circ 25'$ . — Die ebenfalls monosymmetrisch krystallisirende  $\mathcal{A}^{1,4}$ -*Dihydrophthalsäure* zeigte zwei in ihrem Habitus ganz verschiedene Formen mit denselben Flächen. Die erste Form bestand aus gut erhaltenen, nach der Symmetrieebene dünntafeligen Krystallen mit vollkommen glänzenden Flächen. Die zweite Form war dicktafelig nach einer zur Symmetrieebene senkrecht stehenden Fläche (Orthopinakoid) und zeigte selten und klein die Hemipyramide  $\omega$ . Die Flächen waren stark corrodirt, und in den Winkeln zeigte sich gegenüber der ersten Form gröfsere Differenz. Beobachtete Formen sind:  $a = \{100\}\infty P$ ;  $b = \{010\}\infty P$ ;  $q = \{011\}P$ ;

$\omega = \{\bar{2}21\} 2P$ . Die erste Form hat das Axenverhältniß  $a:b:c = 0,8925:1:0,4400$ ; der Winkel  $\beta$  ist  $74^\circ 34'$ . Gemessene Winkel:  $(011):(0\bar{1}1) = 46^\circ 0'$ ;  $(100):(011) = 75^\circ 57,5'$ ;  $(011):\bar{2}21 = 46^\circ 36'$ ;  $(221):(\bar{2}\bar{2}1) = 70^\circ 25'$ ;  $(\bar{1}00):(\bar{2}21) = 60^\circ 38'$ . Bei der zweiten Form ist das Axenverhältniß  $a:b:c = 0,8734:1:0,4343$ , der Winkel  $\beta = 74^\circ 5,5'$ . Gemessene Winkel:  $(011):(0\bar{1}1) = 45^\circ 20'$ ;  $(100):(011) = 75^\circ 21'$ ;  $(011):(\bar{2}21) = 47^\circ 15'$ ;  $(\bar{2}21):(\bar{2}\bar{2}1) = 69^\circ 52'$ ;  $(\bar{1}00):(\bar{2}21) = 60^\circ 28'$ . Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und liegt im spitzen Winkel  $\beta$  gegen die Verticale um circa  $28^\circ$  geneigt. Die Krystalle zeigen auffallend schwache Doppelbrechung und sehr große Dispersion der Axen. — Die Krystalle der fumaroiden  $\Delta^4$ -Tetrahydrophthalsäure gehören ebenfalls dem monosymmetrischen System an. Die aus Eisessig erhaltenen kleinen, farblosen, schlecht ausgebildeten Krystalle mit meist gerundeten Flächen bestehen aus einer Combination zweier prismatischer Formen mit der Symmetrieebene, welche jedoch nicht immer auftritt. Faßt man erstere als positive bzw. negative Hemipyramide auf, so ergeben sich folgende Elemente: das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 0,3997:1:1,737$ ; der Winkel  $\beta = 78^\circ 2'$ . Gemessene Winkel:  $(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 40^\circ 6'$ ;  $(111):(11\bar{1}) = 23^\circ 47'$ ;  $(11\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 43^\circ 34'$ . — Die maleinoide  $\Delta^4$ -Tetrahydrophthalsäure krystallisiert monosymmetrisch. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 1,3350:1:1,5070$ ; der Winkel  $\beta = 69^\circ 58'$ . Die aus Alkohol gewonnenen Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe, die aus Wasser erhaltenen nach der Klinodiagonale verlängert. Beobachtete Formen sind:  $m = \{110\} \infty P$ ;  $q = \{011\} P \infty$ ;  $a = \{100\} \infty P \infty$ ;  $c = \{001\} 0 P$ ; gemessene Winkel:  $(100):(001) = 69^\circ 58'$ ;  $(100):(110) = 51^\circ 26'$ ;  $(001):(011) = 54^\circ 46'$ ;  $(110):(011) = 40^\circ 30'$ ;  $(\bar{1}10):(011) = 58^\circ 53,5'$ ;  $(001):(110) = 77^\circ 50'$ . Die optische Axenebene liegt parallel zur Symmetrieebene, die eine Axe tritt aus der Basis aus. Es ist starke Doppelbrechung vorhanden. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Basis. — Die  $\Delta^2$ -Tetrahydrophthalsäure krystallisiert ebenfalls monosymmetrisch, sie bildet farblose, etwa 4 mm lange Krystalle. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 1,53811:1:1,36091$ ; der Winkel  $\beta = 77^\circ 30'$ . Beobachtete Formen sind:  $a = \{100\} \infty P \infty$ ;  $b = \{010\} \infty P \infty$ ;  $c = \{001\} 0 P$ ;  $q = \{011\} P \infty$ ;  $r = \{102\} - \frac{1}{2} P \infty$ ;  $\omega = \{\bar{1}11\} + P$ , letzteres in der Regel sehr untergeordnet. Die Hemidomen  $s = \{103\} - \frac{1}{3} P \infty$ ;  $t = \{105\} - \frac{1}{3} P \infty$  und  $\varrho = \{\bar{1}04\} + \frac{1}{4} P \infty$  sind selten gut ausgebildet und erscheinen gewöhnlich als Abrundung der Kante zwischen

Orthopinakoid und Basis. Die Krystalle sind theils orthodiagonal, theils vertical gestreckt. Das Orthopinakoid ist stets matt. Gemessene Winkel sind:  $(100):(001) = 77^\circ 30'$ ;  $(010):(\bar{1}11) = 41^\circ 41'$ ;  $(\bar{1}00):(\bar{1}11) = 67^\circ 56'$ ;  $(100):(011) = 82^\circ 33'$ ;  $(010):(011) = 36^\circ 54,5'$ ;  $(011):(\bar{1}11) = 29^\circ 32'$ ;  $(001):(\bar{1}11) = 62^\circ 58'$ ;  $(001):(\bar{1}04) = \text{ca. } 13^\circ$ ;  $(001):(102) = 21^\circ 26'$ ;  $(001):(103) = 14^\circ 55'$ ;  $(001):(105) = 9^\circ 39'$ . Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und liegt im stumpfen Winkel  $\beta$ , mit der Verticalen einen Winkel von  $\text{ca. } 42\frac{1}{2}^\circ$  einschließend. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach der Basis und ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene. — Die *maleinoide Hexahydrophthalsäure* endlich krystallisirt asymmetrisch aus Alkohol in farblosen, etwa  $\frac{1}{2}$  cm langen Tafeln mit schwacher Doppelbrechung. Die eine optische Axe tritt auf der vorherrschenden Fläche  $n$  aus. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 0,4945:1:0,5566$ ; die Winkel:  $A = 93^\circ 16'$ ;  $\alpha = 93^\circ 14\frac{1}{2}'$ ;  $B = 90^\circ 46'$ ;  $\beta = 90^\circ 40'$ ;  $C = 91^\circ 55'$ ;  $c = 91^\circ 53'$ . Beobachtete Formen sind:  $n = \{\bar{1}10\} \infty P$ ;  $b = \{010\} \infty \check{P} \infty$ ;  $m = \{110\} \infty P'$ ;  $q = \{011\} \cdot \check{P}' \infty$ ;  $k = \{\bar{0}\bar{1}\} \cdot \check{P} \infty$ ;  $o = \{112\} \frac{1}{2} P'$ ;  $\omega = \{1\bar{1}\bar{2}\} \frac{1}{2} P$ ;  $r = \{101\} \cdot \check{P} \infty$ ;  $v = \{3\bar{1}\bar{4}\} \frac{3}{4} P, 3$ . Die Flächen  $o$ ,  $\omega$ ,  $r$  und  $b$  fehlen gewöhnlich oder treten nur sehr untergeordnet auf. Gemessene Winkel sind:  $(0\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}0) = 65^\circ 12'$ ;  $(110):(\bar{1}\bar{1}0) = 52^\circ 41'$ ;  $(010):(110) = 62^\circ 7'$ ;  $(010):(011) = 58^\circ 25'$ ;  $(0\bar{1}0):(\bar{0}\bar{1}\bar{1}) = 63^\circ 24'$ ;  $(011):(\bar{0}\bar{1}\bar{1}) = 58^\circ 11'$ ;  $(\bar{1}10):(011) = 77^\circ 50'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}0):(\bar{0}\bar{1}\bar{1}) = 78^\circ 32'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}0):(\bar{3}\bar{1}\bar{4}) = \text{ca. } 57^\circ$ ;  $(\bar{1}\bar{1}0):(\bar{1}\bar{1}\bar{2}) = 70^\circ 14'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}0):(101) = 48^\circ 42'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}0):(112) = \text{ca. } 72^\circ$ ;  $(110):(011) = 75^\circ 35'$ ;  $(011):\bar{1}\bar{1}\bar{2} = \text{ca. } 52^\circ$ . Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach  $\{0\bar{1}\bar{1}\}$ , weniger vollkommen nach  $\{011\}$ . Die hydrirten Phtalsäuren lassen sich nach ihren krystallographischen Eigenschaften in zwei Reihen ordnen, in deren einer sich hauptsächlich die schwer löslichen fumaroiden Säuren finden, denen sich die Phtalsäure selbst und die  $\mathcal{A}^{2,4}$ -Dihydrosäure anschließen. Die andere Reihe umfaßt die leicht löslichen maleinoiden Säuren, welchen sich die ebenfalls leicht lösliche  $\mathcal{A}^{2,4}$ -Dihydrosäure und die  $\mathcal{A}^{2,6}$ -Tetrahydrosäure anschließen. Aufserhalb dieser Reihen stehen allein die beiden asymmetrischen Säuren, die  $\mathcal{A}^{2,6}$ -Dihydrosäure und die cis-Hexahydrosäure. — Hieran anschließend wurde noch die Krystallform des *p-Diketoexamethylens* bestimmt. Dasselbe krystallisirt monosymmetrisch, aus alkoholischer Lösung in centimetergroßen, schwach gelblichen Tafeln mit vorherrschendem  $\{100\}$ , die in der Regel orthodiagonal verlängert sind. Aus

unreinen Mutterlaugen setzen sich Zwillinge nach  $\{\bar{1}01\}$  ab. Das Axenverhältniß ist  $a : b : c = 1,0571 : 1 : 1,0932$ ; der Winkel  $\beta = 80^\circ 11'$ . Beobachtete Formen sind:  $a = \{100\} \infty P \infty$ ;  $c = \{001\} 0 P$ ;  $m = \{110\} \infty P$ ;  $q = \{\bar{1}01\} + P \infty$ ;  $q = \{011\} P \infty$ , letztere selten und klein; bisweilen auch  $\{010\} \infty P \infty$ . Gemessene Winkel:  $(100) : (001) = 80^\circ 11'$ ;  $(100) : (110) = 46^\circ 14'$ ;  $(\bar{1}00) : (\bar{1}01) = 48^\circ 46'$ ;  $(001) : (110) = 83^\circ 16,5'$ ;  $(\bar{1}01) : (\bar{1}10) = 63^\circ 4'$ ;  $(001) : (011) = 45^\circ 36'$ . Die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene; die erste Bisectrix liegt im stumpfen Winkel  $\beta$ , gegen die Verticale um ca.  $7^\circ$  geneigt. Die Krystalle zeigen starke Doppelbrechung. Die Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach  $\{\bar{1}01\}$ . Bemerkenswerth ist die Aehnlichkeit der krystallographischen Constanten mit denjenigen des Chinons. *Wt.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Aldehydguajacolcarbonsäure<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 71162 vom 14. Juli 1892. — Man erhitzt Guajacolcarbonsäure ( $\text{CO}_2\text{H} : \text{OH} : \text{OCH}_3 = 1 : 2 : 3$ ) in alkalischer Lösung mit Chloroform am Rückflufskühler oder im geschlossenen Kessel. Die gebildete *Aldehydguajacolcarbonsäure* ist schwer löslich in Wasser und unlöslich in Aether. Durch Abspaltung von Kohlensäure entsteht aus ihr *Vanillin*. *Sd.*

W. Heinisch<sup>2)</sup> berichtete über das Verhalten des veratrumsauren Kalks bei der trockenen Destillation. Er wies als Hauptreactionsproduct bei der trockenen Destillation des veratrumsauren Kalks *Veratrumsäure-Methyläther* und *Veratrol* neben geringen Mengen von *Guajacol* und *Veratrumsäure* nach. Im Destillationsrückstande wurde *Brenzcatechin* in nur geringer Menge gefunden. *Wt.*

Garnier und Voirin. Ueber Alcaptonharn<sup>3)</sup>. — Verfasser berichten über einen Fall von Alcaptonurie. Das *Alcapton* verhält sich hinsichtlich seines Reductionsvermögens, sowie einiger Reactionen ganz wie Zucker, hat aber keine Wirkung auf das polarisirte Licht. Dasselbe ist 1859 von Bödecker zuerst, dann auch von anderen Forschern im Harn aufgefunden worden und wurde von Wolkow und Baumann als *Homogentisinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , bezeichnet. Der Alcaptonharn zeigt viel Aehnlichkeit mit dem Zuckerharn, unterscheidet sich aber vom Zuckerharn dadurch, daß er mit Ammoniak, Natriumcarbonat

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 995. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 14, 455. — <sup>3)</sup> Deutsche Med.-Ztg. 1893, S. 88; Ref. a. Pharm. Centr.-H. 34, 210.

und Kalilauge bereits in der Kälte schnell braun gefärbt wird, auch werden ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung schon in der Kälte reducirt. Millon's Reagens giebt mit Alcaptonharn erst eine Gelbfärbung, dann einen gelben, beim Erhitzen einen ziegelrothen Niederschlag, Eisenchlorid erzeugt Blaufärbung. Alkoholische Gährung zeigt der Alcaptonharn nicht und wirkt nach der Einwirkung von Bierhefe noch reducirend auf alkalische Kupferlösung. Im polarisirten Lichte ist das Alcapton völlig inactiv. Eine Verwechslung der Alcaptonurie mit der Zuckerharnruhr ist somit ausgeschlossen. Tr.

Heinrich Embden. Beiträge zur Kenntniss der Alcaptonurie<sup>1)</sup>. — Eine Patientin hat bei gemischter Kost und einer durchschnittlichen täglichen Harnmenge von 1200 ccm täglich im Durchschnitt 3,2 g Homogentisinsäure ausgeschieden. Bei dem Bruder dieser Patientin fanden Wolkow und Baumann<sup>2)</sup> eine tägliche Ausscheidung von 4,84 g der Säure. Nach der Zufuhr von 15 g Tyrosin vermehrte sich am nächsten Tage die Homogentisinsäureausscheidung bis über 100 Proc. Gleichzeitig vermehrten sich die Phenole im Harn. Ein Theil des zugeführten Tyrosins wurde unter der Wirkung von Fäulnisbakterien in Phenole übergeführt und ein anderer Theil hat zur Alcaptonbildung beigetragen. Durch die Zufuhr von Phenyllessigsäure und Phenylamidoessigsäure wurde die Alcaptonausscheidung in keiner Weise beeinflusst. Embden schließt daraus, daß wahrscheinlich die Reduction der Parahydroxylgruppe ein integrierendes Moment des zur Homogentisinsäurebildung führenden Processes darstellt. Die Darreichung von Terpentinöl hat einen bestimmten Einfluß auf die Alcaptonausscheidung ergeben. Nach dem Kefyrgebrauche erschien die Eiweißfäulnis dauernd beschränkt, während die Ausscheidung der Homogentisinsäure in unverminderter Intensität fortlief. Bei Einführung der Homogentisinsäure wurden 75 Proc. derselben wieder im Harn ausgeschieden; der Rest scheint, wie die normalen Mengen der Aetherschwefelsäure ergeben, nicht durch die Darmfäulnis, sondern durch die Oxydationsprocesse in den Geweben zerstört worden zu sein. Im Alcaptonharn wurden stets auffallend minimale Mengen der Harnsäure gefunden. In einem Selbstversuche hat Embden nach der Einnahme von 4 g Homogentisinsäure den normalen Harn entleert, nach der Einnahme von 8 g dieser Säure hat er aber den dunkeln Alcaptonharn mit reichlichem Gehalt von Homogentisin-

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 304—334. — <sup>2)</sup> Dasselbst 15, 228.

säure entleert. Nach einer subcutanen Injection von 5,65 g Homogentisinsäure entleerte der Versuchshund den Alcaptonharn, in welchem aber nur ein Theil der gegebenen Homogentisinsäure gefunden wurde. Wr.

E. Erlenmeyer jun<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über die *Condensation der Hippursäure mit Phtalsäureanhydrid und mit Benzaldehyd*. Er fand, daß sich Phtalsäureanhydrid und Benzaldehyd in ganz gleicher Weise mit Hippursäure condensiren, indem die Condensationsproducte aus 1 Mol. Hippursäure und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid resp. 1 Mol. Benzaldehyd unter Verlust von 2 Mol. Wasser entstehen. Das durch Erhitzen von 1 Mol. Hippursäure mit 1 Mol. Phtalsäureanhydrid, 1 Mol. Natriumacetat und 3 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entstehende *Condensationsproduct* von der Formel  $C_{17}H_9O_4N$  krystallisirt aus Nitrobenzol in prachtvollen, canariengelben, seidenglänzenden, bei 240° sich bräunenden und erweichenden, aber erst bei viel höherer Temperatur sich zersetzenden Nadeln. Das in analoger Weise durch Erhitzen von 1 Mol. Hippursäure mit 1 Mol. Benzaldehyd, 1 Mol. Natriumacetat und 3 Mol. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade gewonnene Condensationsproduct, welches das *Lactimid der Benzoylamidozimmtsäure*,  $C_{16}H_{11}NO_2$ , darstellt, bildet, aus Benzol krystallisirt, prachtvolle, lange, schwach gelblich gefärbte, in Alkohol, Aether und Ligroin ziemlich schwer lösliche, bei 165 bis 166° schmelzende Nadeln. Neben dem Lactimid entsteht noch eine gewisse Menge des Natriumsalzes der Benzoylamidozimmtsäure und scheint danach die Condensation in der Weise vor sich zu gehen, daß direct die Hippursäure mit dem Benzaldehyd in Condensation tritt und aus der so gebildeten Benzoylamidozimmtsäure durch Wasserabspaltung das Lactimid derselben entsteht. Die Umwandlung des Lactimids in die Säure gelingt am besten, wenn man dasselbe (1 Mol.) in der 100fachen Menge Wasser suspendirt, etwa eine halbe Stunde mit Aetznatron (1 Mol. in der 10fachen Menge Wasser gelöst) auf dem Wasserbade erhitzt, die heiße Lösung mit Salzsäure füllt und die ausfallende Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Die so gewonnene *Benzoylamidozimmtsäure*,  $C_6H_5-CH=C(-COOH, -NHCOC_6H_5)$ , bildet prachtvolle, wasserhelle Prismen, welche sich beim Erhitzen im Capillarrohr zwischen 210 und 228° zersetzen, wobei neben dem ursprünglichen Lactimid unter Kohlensäureabspaltung Phenyläthylaldehyd gebildet wird. Beim längeren Erhitzen mit Mineral-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 275, 1, 8, 13.

säuren oder Alkalien spaltet sich die Benzoylamidozimmtsäure in Benzamid und Phenylbrenztraubensäure. Bei der Oxydation derselben in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat bildet sich Bittermandelöl. Der *Benzoylamidozimmtsäure-Aethyläther*,  $C_6H_5-CH=CH(-COOC_2H_5, -NHCOC_6H_5)$ , wird einmal durch Erhitzen des Lactimids mit Alkohol und Schwefelsäure in feinen, bei  $194^\circ$  ohne Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten und bildet sich ferner auch durch Condensation von Benzaldehyd mit Hippursäureäther unter Vermittelung von Natrium und Natriumalkoholat. Durch Behandeln mit 2 proc. Natriumamalgam wird die in etwa der zehnfachen Gewichtsmenge Wasser suspendirte Benzoylamidozimmtsäure (Benzalhippursäure) in die  $\alpha$ -Benzoylamidophenylpropionsäure (*Benzylhippursäure*),  $C_{16}H_{15}NO_2$ , übergeführt. Die aus dem alkalischen Reactionsproducte durch Säure ausgefällte  $\alpha$ -Benzoylamidophenylpropionsäure ist immer noch durch nicht reducirte Benzoylamidozimmtsäure verunreinigt und kann von derselben auf zweierlei Weise getrennt werden, einmal durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, wobei die Benzoylamidozimmtsäure in das Lactimid übergeht, von welchem die Benzoylamidophenylpropionsäure durch Sodalösung getrennt wird, oder auch durch Kochen mit 10 proc. Natronlauge, wobei die Benzoylamidozimmtsäure sich in die in Wasser ziemlich leicht lösliche Phenylbrenztraubensäure und Benzoësäure zersetzt, während die Benzoylamidophenylpropionsäure unverändert bleibt. Die so im völlig reinen Zustande erhaltene Benzoylamidophenylpropionsäure krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei  $182$  bis  $183^\circ$  schmelzenden Blättchen. Ebenso wenig wie beim Kochen mit 10 proc. Kalilauge wird sie durch Kochen mit Schwefelsäure (1 : 3) oder durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$  angegriffen, dagegen wird sie durch 15 stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf  $150^\circ$  in Phenylalanin und Benzoësäure gespalten. Während die Hippursäure durch Alkalien oder Säuren leicht in Benzoësäure und Glycocoll gespalten wird, die Spaltungsstelle der Hippursäure also zwischen Stickstoff und Benzoësäurerest liegt, zerfällt die Benzalhippursäure (Benzoylamidozimmtsäure) unter denselben Verhältnissen in Benzamid und Phenylbrenztraubensäure, es wird hier also durch den Eintritt der Benzalgruppe die Spaltungsstelle nach der Stelle zwischen Benzamid und dem übrigen Rest verlegt. Bei der Benzylhippursäure nun wird durch den Eintritt der zwei Wasserstoffatome in die Benzalhippursäure die Spaltungsstelle der Gruppe  $C-N-COC_6H_5$  wieder von  $C-N$  nach  $N-COC_6H_5$  verschoben.

Wt.

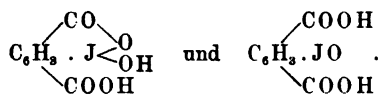


P. Gucci<sup>1)</sup> fand bei einer Untersuchung über die Spaltung der Phthalide durch kaustische Alkalien, daß das von ihm nach den Angaben von Wislicenus<sup>2)</sup> und Kothe<sup>3)</sup> dargestellte *Dimethylphthalid* sich beim Erhitzen mit Aetznatron und wenig Wasser bis auf 200° glatt in Aceton und Benzoësäure spaltet. Das einfache *Phthalid* ergab bei der gleichen Behandlung mit Aetznatron nicht Benzoësäure und Formaldehyd, sondern Phthalsäure und Wasserstoff. Wt.

Heinrich Abbes. Ueber Jodterephthalsäure und Jodosoterephthalsäure<sup>4)</sup>. — Die Jodterephthalsäure, welche das Jodatome in o-Stellung zu einer der Carboxylgruppen enthält, giebt mit Leichtigkeit bei der Oxydation einen Jodosokörper, wie nach den Untersuchungen von V. Meyer, nach welchem die Bildung der Jodosogruppe nur bei benachbarter Stellung des Carboxyls zum Jod sich ohne Weiteres vollzieht, zu erwarten war. Die *Jodterephthalsäure* wurde durch Oxydation des Natriumsalzes der von E. Kloeppel<sup>5)</sup> dargestellten m-Jod-p-toluylsäure mit Kaliumpermanganat erhalten. Die Säure bildet feine gelbe Nadeln, ist in heißem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt im rohen Zustande bei 274 bis 276°. Die reine Säure sublimirt. Sie bildet folgende neutrale Salze: *Natriumsalz*, orangefarben, leicht in Wasser löslich; *Baryumsalz*, kleine gelbe Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich; *Calciumsalz*, gelbliche, in kaltem Wasser leicht lösliche Krystalle; *Silbersalz*, amorphe, schwer lösliche Masse; *Phenylhydrazinsalz*, lange, gelbe Krystalle, in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich. Der *neutrale Methylester* krystallisirt aus Wasser in gelblich gefärbten, langen Nadeln, besitzt aromatischen Geruch und beißenden Geschmack, Schmelzp. 77 bis 78°. Der *saure Methylester*, in Kalilauge löslich, fällt beim Ansäuern aus dieser Lösung und schmilzt bei 186°. Das *Jodidchlorid* der Säure bleibt als gelbe, wachsartige Masse nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurück, wenn man Jodterephthalsäure mit Chloroform übergießt und so lange Chlor einleitet, bis alle Säure gelöst ist. Es zersetzt sich schnell bei gewöhnlicher Temperatur. — Die *Jodosoterephthalsäure*,  $C_6H_3(COOH)_2JO$ , wurde aus der Jodterephthalsäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (Ausbeute 88 bis 90 Proc. der berechneten), durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (Ausbeute 40 Proc.) und endlich durch Zersetzen des Jodidchlorids der Jodterephthalsäure mit

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 319. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, S. 1227 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1888, S. 1969 ff. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 2951–2956. — <sup>5)</sup> JB. f. 1893, S. 1297 ff.

Natronlauge dargestellt. Die Säure wurde in Form eines gelblichen Niederschlages erhalten, der bei 260° unter Gasentwicklung schmolz und Jodkaliumlösung in der Kälte zersetzte. Folgende und zwar nur saure Salze der Säure wurden dargestellt: *Ammonsalz*, aus concentrirter Lösung in langen, gelben Nadeln krystallisirend; *Natriumsalz*, Nadeln von schwach gelber Färbung mit 2 Mol. Krystallwasser; *Calciumsalz*, weisse, körnige Krystallmasse, löslich in heissem, wenig löslich in kaltem Wasser; *Baryumsalz*, kleine, gelbe Krystalle, auch in heissem Wasser schwer löslich; *Silbersalz*, gelbe, amorphe Masse. Der saure *Methylester* krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen, die Jodkalium schon in der Kälte zersetzen. Er ist in kaltem Alkohol, Wasser, Aether und Alkalien (!) unlöslich. Phenylhydrazin wirkt schon in der Kälte reducirend unter Stickstoffentwicklung auf die Jodosoterephthalsäure ein, bei Anwendung eines Ueberschusses bildet sich das Phenylhydrazinsalz der Jodterephthalsäure. Der Umstand, daß die Salze und Ester der Jodosäure nur einbasisch zu erhalten waren auf demselben Wege, der bei der Jodterephthalsäure stets zweibasische Salze liefert, wird wohl am einfachsten durch Annahme einer intermolekularen Salzbildung erklärt, wie dies die beiden tautomeren Formeln ausdrücken:



In einem Anhang wird erwähnt, daß bei einer Anzahl von Amidosäuren der sonst leicht stattfindende Ersatz der Amidogruppe durch Jod nicht durchführbar ist, so daß statt der jodirten Säuren nur Oxsäuren erhalten werden. So gelang es nicht, Jod-m-toluylsäuren aus den isomeren Amido-m-toluylsäuren auch bei Anwesenheit von Kupferjodür zu erhalten. Auch die von Knoevenagel<sup>1)</sup> gegebene Vorschrift führte nicht zum Ziele. In gleicher Weise gelingt es auch nicht, die Amidoterephthalsäure in Jodterephthalsäure überzuführen. Hr.

C. Haefsermann u. Ed. Martz<sup>2)</sup> stellten die drei Dinitroterephthalsäuren und Derivate derselben dar. Sie erhielten die drei Säuren sowohl durch zehnstündiges Erhitzen der entsprechenden Dinitro-p-xylene, als auch durch Erhitzen der Dinitro-p-toluylsäuren mit der 20fachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 im geschlossenen Rohre auf 140 resp. 170°. Die o-Dinitroterephthalsäure, (COOH:NO<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub>:COOH = 1:2:3:4), aus dem von

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 1056. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2982.

Lellmann<sup>1)</sup> beschriebenen, bei 93° schmelzenden Dinitro-p-xylyl und ebenso aus der von Claus und Joachim<sup>2)</sup> erhaltenen o-Dinitro-p-toluylsäure vom Schmelzp. 248°, durch Erhitzen mit Salpetersäure auf 120° gewonnen, bildet farblose, schön ausgebildete, glasglänzende, über 290° unter Zersetzung schmelzende, beim raschen Erhitzen auf dem Platinblech verpuffende Krystalle. Die aus dem bei 124° schmelzenden Dinitro-p-xylyl und ebenso aus der von Claus und Joachim (l. c.) beschriebenen, bei 158° schmelzenden Dinitro-p-toluylsäure erhaltene *m*-Dinitroterephthalsäure,  $(\text{COOH}:\text{NO}_2:\text{COOH}:\text{NO}_2 = 1:3:4:5)$ , stellt glasglänzende, schwach gelbliche, verwachsene, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 255° unter Zersetzung schmelzende Krystalle dar. Das *Baryumsalz* ist ein hellgelber, flockiger, in Wasser leicht löslicher Niederschlag, der sich beim Kochen in wässriger Lösung theilweise zersetzt. Der *Diäthyläther*, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure gewonnen, bildet weisse, verfilzte, bei 197° schmelzende, bei höherer Temperatur unter Zersetzung sich verflüchtigende, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht, in heissem Wasser schwer lösliche Nadelchen. Die aus dem bei 142 bis 148° schmelzenden Dinitro-p-xylyl, sowie aus der bei 194° schmelzenden Dinitro-p-toluylsäure dargestellte *p*-Dinitroterephthalsäure,  $(\text{COOH}:\text{NO}_2:\text{COOH}:\text{NO}_2 = 1:2:4:5)$ , wird in Form kleiner, prismatischer, glasglänzender, fast farbloser, in heissem Wasser ziemlich leicht löslicher, über 280° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzender und beim Erhitzen auf dem Platinblech verpuffender Krystalle erhalten. Das *Baryumsalz* ist ein fleischfarbenes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Der *Diäthyläther* krystallisirt in schönen, glänzenden, bei 144° schmelzenden Nadeln und ist in Alkohol, Aether und Benzol etwas schwerer löslich als der Diäthyläther der *m*-Säure. Durch Zinn und Salzsäure wird er zu dem in gelben und orangeröthen Krystallen vom Schmelzp. 168° krystallisirenden *p*-Diamidoterephthalsäureäther reducirt, welcher mit dem von v. Baeyer erhaltenen *p*-Diamidoterephthalsäureäther identisch ist. *Wt.*

M. Fileti und G. Baldracco. Ueber Homoterephthalsäure<sup>3)</sup>. — Nach Mellinghoff<sup>4)</sup> schmilzt die als Verseifungsproduct des Cyanbenzylcyanids,  $\text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CN}$ , erhaltene *Homoterephthalsäure* bei 285 bis 288°, während die von Fileti und Basso<sup>5)</sup> durch Oxydation der Homocuminsäure mittelst Salpetersäure ge-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, S. 773. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 266, 209. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 532—534. — <sup>4)</sup> Ber. 22, 3207. — <sup>5)</sup> Gazz. chim. ital. 21, 61.

wonnene Säure bei 237° schmilzt. Beide Säuren sollten identisch sein. Es wurde deshalb die Angabe Mellinghoff's geprüft. Zum Zweck der vollständigen Verseifung wurde das nach dem Verfahren von Mellinghoff bereitete p-Cyanbenzylcyanid im geschlossenen Rohre mit rauchender Salzsäure auf 130° vier Stunden lang erhitzt. Das Verseifungsproduct ist nicht einheitlich. Der kleinere Theil der erhaltenen Substanz ist in Wasser sehr wenig löslich, die Hauptmenge scheidet sich beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung in undeutlichen Krystallen ab. Die letztere Substanz ist identisch mit der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure. Sie schmilzt bei 237° und ist nur schwer von den letzten Antheilen der weniger löslichen Substanz zu befreien. Das *Baryumsalz* dieser Säure,  $C_9H_6O_4Ba + H_2O$ , ist mit dem der Homoterephtalsäure aus Homocuminsäure identisch, ebenso das bei 222 bis 223° schmelzende Nitroderivat. Die in Wasser wenig lösliche Substanz, welche ein krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 281° darstellt, konnte wegen unzureichender Menge nicht genau untersucht werden.

Hr.

G. Oddo<sup>1)</sup> stellte die m-Phenylendiessigsäure und das Nitril derselben nach dem Vorgange von J. Stanley Kipping<sup>2)</sup> dar. Er erhielt das *Nitril der m-Phenylendiessigsäure*,  $C_6H_4(CH_2CN)_2$ , durch 20 stündiges Erhitzen von m-Xylylenbromid,  $C_6H_4(CH_2Br)_2$ , (13,4 g) in alkoholischer Lösung mit einer möglichst concentrirten wässerigen Cyankaliumlösung (9 g) auf dem Wasserbade, Fällen des Nitrils nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser, Extrahiren mit Aether und Destilliren des Aetherrückstandes unter vermindertem Druck. Das so gewonnene *Nitril* siedet unter gewöhnlichem Druck bei 280 bis 335° und unter 20 bis 30 mm Druck bei circa 170°. Es stellt ein farbloses, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform lösliches und ebenso auch in concentrirter Salzsäure, ohne Veränderung zu erleiden, lösliches, in Alkalien unlösliches Oel dar, welches sich in Berührung mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in einen gelblichweissen, pulverigen Körper umwandelt, dessen Constitution noch nicht aufgeklärt werden konnte. Derselbe beginnt gegen 140° sich zu verändern, erweicht gegen 160° und beginnt sich bei 224 bis 226° zu zersetzen. Durch alkoholisches Kali läßt er sich im Gegensatz zu dem Nitril nicht verseifen, mit Kaliumnitrit giebt er in essigsaurer Lösung kein Nitroderivat, dagegen liefert er beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 100 bis 110° unter Wasserabspaltung eine

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 336. — <sup>2)</sup> JB. f. 1888, S. 870 ff.

neue Verbindung, welche noch nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Das Nitril wird durch sechsständiges Erhitzen mit alkoholischem Kali und Zersetzen des Verseifungsproductes mit Salzsäure in die *m*-Phenylendiessigsäure,  $C_6H_4(CH_2COOH)_2$ , übergeführt, welche weisse, nadelförmige, bei  $170^\circ$  schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Chloroform sehr wenig, in Ligroin nicht lösliche Krystalle bildet. Das *neutrale Kaliumsalz*,  $C_6H_4(CH_2COOK)_2 \cdot 7H_2O$ , welches bei der Verseifung des Nitrils erhalten wird, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser (5:1) in sehr schönen, farblosen, durchsichtigen, 7 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen, welche bei 32 bis  $40^\circ$  schmelzen, beim Stehen über Schwefelsäure 6 Mol. Krystallwasser, das siebente aber erst beim Erhitzen auf 115 bis  $120^\circ$  verlieren. Das wasserfreie Salz konnte nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden. Das *saure Kaliumsalz*,  $C_6H_4(-CH_2COOK, -CH_2COOH)$ , durch Zersetzen der Säure in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge dargestellt, krystallisirt in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Schüppchen. Das *Baryumsalz* wird in sehr kleinen, weissen Nadeln, das *Calciumsalz* in schönen, prismatischen Krystallen, das *Zinksalz* in kleinen Kryställchen erhalten. Durch Versetzen der Lösung des neutralen Kaliumsalzes mit den betreffenden Metallsalzlösungen wurde das *Queksilbersalz* als weisser, krystallinischer, das *Kupfersalz* als voluminöser, blauer, das *Silbersalz*,  $C_6H_4(CH_2COOAg)_2$ , als schmutzigweisser, amorpher, in Ammoniak löslicher, am Licht sich schwärzender, das *Eisensalz* als fleischrother, das *Platinsalz* als gelber, pulveriger, und das *Blaisalz*,  $C_6H_4(CH_2COO)_2Pb$ , als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Der durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl gewonnene *neutrale Methyläther*,  $C_6H_4(CH_2COOCH_3)_2$ , bildet eine farblose, unter gewöhnlichem Druck bei 298 bis  $300^\circ$  ohne Zersetzung siedende, in Alkali nicht, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche selbst in einer Kältemischung nicht fest wird. Das Anhydrid der m-Phenylendiessigsäure darzustellen, gelang nicht. Wt.

C. Beck. Ueber einige o-Nitrobenzylverbindungen <sup>1)</sup>. — Beck stellte aus 200 g o-Nitrobenzylchlorid und 250 g Phtalimidkali durch 40 stündiges Kochen in absolutem Alkohol in einer Ausbeute von 85 bis 90 Proc. des angewandten Chlorids das o-Nitrobenzylphtalimid dar, Schmelzp.  $207^\circ$ . In gleicher Weise herge-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 47, 397—400.

stelltes *o*-Nitrobenzylsuccinimid bildet weißse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 130°. Durch Kochen der ersteren Verbindung (100 g) mit 1000 g  $H_2SO_4$  von 50° Bé. entsteht neben Phtalsäure das schwefelsaure *o*-Nitrobenzylamin, welches sich, in saurer Lösung mit Nitrit erwärmt, annähernd quantitativ in Stickstoff und *o*-Nitrobenzylalkohol umsetzt, jedoch ist die Darstellung dieses Körpers direct aus *o*-Nitrobenzylchlorid durch sechsständiges Kochen mit 3 Thln.  $CaCO_3$  und 600 Thln. Wasser vorzuziehen, und liefert 80 Proc. der Theorie an Ausbeute. *Mg.*

Gesellschaft chemischer Industrie. Darstellung von zwei isomeren Dioxynaphtoessäuren aus der  $\beta$ -Oxynaphtoessäure vom Schmelzp. 216°<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 69 357. — Die  $\beta$ -Oxynaphtoessäure liefert beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zwei isomere  $\beta$ -Oxynaphtoessäuren, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kalk- und Natronsalze von einander trennen lassen. Durch die Natronschmelze liefern diese Säuren zwei Dioxynaphtoessäuren und zwar entsteht diejenige aus der leicht löslichen bei 280°, die aus der schwer löslichen schon bei 180°. Durch Sulfuriren werden sie für Farbstoffe verwendbar. *Ldt.*

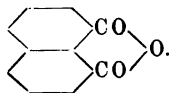
Gesellschaft chemischer Industrie. Darstellung einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure bezw. deren Salze<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 67 000. — Die  $\beta$ -Oxynaphtoessäure wird mit 24 proc. rauchender Schwefelsäure bei 125 bis 150° zu  $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure sulfurirt. Beim Schmelzen der letzteren bei 210 bis 240° mit Aetznatron entsteht quantitativ die Dioxynaphtoëmonosulfosäure. Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich, desgleichen ihre Alkalisalze und das Baryumsalz; das saure Natronsalz ist schwer löslich. Die Lösungen fluoresciren hellgrün und geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. *Ldt.*

C. Graebe und F. Bossel<sup>3)</sup> berichteten über die *Oxydation der Naphtalsäure*. Sie fanden, daß die Naphtalsäure, welche beim Kochen mit Kaliumbichromat und Eisessig nicht angegriffen, durch Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure nur langsam oxydirt wird, in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat leicht in *Phenylglyoxyldicarbonsäure* übergeführt wird. Nebenbei entsteht noch unter Austritt von 1 Mol. Kohlensäure *o*-Phenylglyoxylcarbonsäure,  $C_6H_4(-COOH, -CO-COOH)$ . Die *Phenylglyoxyldicarbonsäure*,  $C_6H_3(-COOH, -CO-COOH, -COOH)$ , löst sich leicht in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether, schmilzt unter Zersetzung und Gelb-

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 520. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 419. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1797.

färbung bei 238° (corr.), wird durch Phenylhydrazin in ein Hydrazin übergeführt, durch Jodwasserstoff und Phosphor zu der in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslichen und ohne Zersetzung bei 235° schmelzenden 1.2.6-Toluoldicarbonsäure,  $C_6H_3(-COOH, -CH_3, -COOH)$ , reducirt und durch Kaliumpermanganat in Hemimellithsäure,  $C_6H_3(COOH)_3$ , übergeführt. Beim Erhitzen auf 240 bis 260° zersetzt sich die Phenylglyoxyldicarbonsäure unter Bildung von Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Hemimellithsäure, Benzaldehyddicarbonsäure und einer Verbindung von der empirischen Formel  $C_9H_4O_4$ . Die Benzaldehyddicarbonsäure,  $C_6H_3(-COOH, COH, -COOH)$ , bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 175 bis 178° schmelzende Krystalle, giebt mit schwefligsaurem Rosanilin, ebenso wie Phtalaldehydsäure eine violette Lösung, und bildet mit Phenylhydrazin ein Hydrazon. Die Verbindung  $C_9H_4O_4$  ist als ein Dilacton der Benzaldehyddicarbonsäure,  $C_6H_3(-CO-O, \overbrace{-CH, -CO-O})$ , aufzufassen; sie stellt eine gelblich gefärbte, bei 340° noch nicht schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol wenig lösliche Verbindung dar und giebt mit Phenylhydrazin und Alkohol dasselbe Hydrazon wie die Benzaldehyddicarbonsäure. Schliesslich bemerkten die Verfasser noch, dafs bei der Oxydation von Nitronaphtalsäure mit Kaliumpermanganat 1,3,2,6-Nitrophenylglyoxyldicarbonsäure,  $C_6H_3(-COOH, -CO-COOH, -COOH, -NO_2)$ , entsteht. Wt.

G. F. Jaubert. Untersuchungen über die Naphtalsäure und ihre Derivate<sup>1)</sup>. — Die Naphtalsäure giebt beim Erhitzen auf 180° Naphtalanhydrid:



Zum Vergleich der Naphtalsäure mit der Phtalsäure wurde Naphtalsäure durch Oxydation von Acenaphten mit Kaliumdichromat in Eisessig dargestellt und in das Anhydrid verwandelt. Dasselbe schmilzt bei 274°, ist in Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in Aether und Benzol, wenig löslich in heissem Alkohol, aus dem es in weissen Nadeln krystallisirt. Die Naphtalsäure und ihr Anhydrid sind sehr beständig. Mit Ammoniak entsteht das Imid,  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$ , das den Imidwasserstoff durch

<sup>1)</sup> Arch. ph. nat. 29, 141—161; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 572.

Kalium oder Natrium und Alkylreste ersetzen läßt. Mit Hydroxylamin entsteht das *Naphtaloxim*,  $C_{10}H_6(CO)_2NOH$ , das den Hydroxylwasserstoff durch Metalle vertreten läßt und rothe, braune oder gelbe Salze bildet. Mit Phenylhydrazin entsteht das *Naphtalphenylhydrazon*,  $C_{10}H_6(CO)_2NNHC_6H_5$ , das den Wasserstoff der Hydrazingruppe durch die Acetyl-, Benzoyl- oder Nitrosogruppe ersetzen läßt. Das Hydrazon geht bei der Reduction mit Zink oder Zinn und Salzsäure in das Hydrazon des Oxynaphtalids über.

*Hs.*

G. Gysae<sup>1)</sup> beschrieb einige von ihm dargestellte *Derivate des Diphenylmaleinsäureanhydrids*. *Aethyldiphenylmaleinimid*,  $C_{16}H_{10}O_2=N C_2H_5$ , durch Erhitzen des Diphenylmaleinsäureanhydrids mit einer wässrig alkoholischen Aethylaminlösung im geschlossenen Rohre auf 100° dargestellt, krystallisirt in gelben, bei 108° schmelzenden Nadeln. Das analog erhaltene *Methyldiphenylmaleinimid*,  $C_{16}H_{10}O_2=NC H_3$ , bildet hellgelbe, bei 158° schmelzende Nadeln. Das *Diphenylmalein-p-bromanil*,  $C_{16}H_{10}O_2-NC_6H_4Br$ , stellt prachtvolle, braungelbe, bei 133° schmelzende, meßbare Krystalle dar. Das entsprechende o-Nitroderivat aus o-Nitranilin und Diphenylmaleinsäureanhydrid zu erhalten, gelang nicht. *p-Tolyldiphenylmaleinimid*,  $C_{16}H_{10}O_2=NC_7H_7$ , wird in schön ausgebildeten, braunen, bei 192° schmelzenden Krystallen gewonnen. *β-Naphtyldiphenylmaleinimid*,  $C_{16}H_{10}O_2=NC_{10}H_7$ , durch dreistündiges Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid (1 g) mit Naphtylamin (2½ g) und Alkohol (20 ccm) auf 180° dargestellt, bildet einen gelblich grauen, krystallinischen, bei 192° schmelzenden Körper. *Aethylen-di-diphenylmaleinimid*,  $(C_{16}H_{10}O_2=N)_2C_2H_4$ , wird beim Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid (1 g) mit Aethylen-diamin (½ g) und Alkohol (20 ccm) im geschlossenen Rohre auf 100° in feinen, kleinen, hellgelben, bei 270° noch nicht schmelzenden, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslichen Blättchen erhalten. Das analog aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und m-Phenylendiamin gewonnene *m-Phenylendi-diphenylmaleinimid*,  $(C_{16}H_{10}O_2=N)_2C_6H_4$ , stellt ein undeutlich krystallinisches, gelbes, bei 236° schmelzendes, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform sehr schwer lösliches Pulver dar. Beim Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid (1 g) mit Piperidin (2½ g) und Alkohol (10 ccm) im geschlossenen Rohre auf 100° wurde ein Product in weissen, rosettenförmigen, bei 185 bis 186° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2478.



äußerst leicht löslichen Krystallen erhalten, welches durch Salzsäure und Natronlauge in Diphenylmaleinsäureanhydrid und Piperidin gespalten wird und *piperodiphenylmaleinsaures Piperidin*,  $C_5H_{10}NCOC_4H_9COOH \cdot NH_3 \cdot C_5H_9$ , zu sein scheint. Bei der schon von Gabriel und Cohn<sup>1)</sup> untersuchten Einwirkung von Chinaldin auf Diphenylmaleinsäureanhydrid erhielt Verfasser einen Körper von der Formel  $C_{26}H_{17}NO_2$ , in schön gelben, gut ausgebildeten, bei 153° schmelzenden Nadeln, welcher aber keine färbende Eigenschaften besaß und dessen Constitution noch nicht aufgeklärt ist. Endlich wurde noch durch fünf- bis sechstündiges Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid (10 g) mit m-Tolylessigsäure (10 g) und wasserfreiem Natriumacetat auf 250° *m-Xylaldiphenylmaleid*,  $C_{24}H_{18}O_2$ , in braunen, harten, radialfaserigen, bei 134° schmelzenden, in Chloroform und heißem Eisessig leicht, in Benzol, Alkohol und Essigäther weniger leicht, in Aether schwer löslichen, beim Pulvern ein intensiv gelbes Pulver liefernden Krystallen erhalten. Dasselbe (5 g) verwandelt sich beim vierstündigen Erhitzen mit 20 ccm 10 proc. alkoholischer Ammoniaklösung im geschlossenen Rohre auf 100° in *m-Xylaldiphenylmaleimidin*,  $C_{24}H_{19}NO$ , welches in langen, hellgelben, bei 224 bis 225° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Auch mit Aethylamin verbindet sich das Maleid zu einem schwach gelblich gefärbten, leicht lösliche feine Nadeln darstellenden Körper. *m-Nitroxylaldiphenylmaleid*,  $C_{24}H_{17}NO_4$ , wird durch Behandeln des Maleids, in Benzol suspendirt, mit salpetriger Säure in prachtvoll ausgebildeten, grünen, harten, an den Rändern gezackten und zu Rosetten angeordneten, bei 165° schmelzenden Krystallen gewonnen, welche beim Erhitzen im Reagensrohr verpuffen. Aus dem m-Xylaldiphenylmaleimidin ein Nitroproduct zu erhalten, gelang nicht. — Im Anschluß hieran untersuchte Verfasser noch die Condensation von Isatin mit Phenylelessigsäure und erhielt durch halbstündiges Erhitzen von Isatin (5 g) mit Phenylelessigsäure (10 g) im Ueberschuß und wasserfreiem Natriumacetat (0,5 g) auf 200 bis 220° einen von ihm *Isaphensäure* benannten Körper, welchem wahrscheinlich die Constitution  $C_6H_4[-\overbrace{C=C(C_6H_5)COOH, -N=COH}]$  zukommen dürfte. Die Isaphensäure krystallisiert in weißen, bei 294 bis 296° schmelzenden, in heißem Eisessig, Nitrobenzol und Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform nur spurenweise löslichen Blättchen. Sie löst sich auch in Ammoniak, verdünnter Natronlauge und Sodalösung, giebt ein gut krystallisirendes

<sup>1)</sup> JB. f. 1891, S. 1937; Ber. 24, 3230.

Ammonium-, Blei- und Silbersalz, dagegen keine Baryum-, Calcium- und Kupferverbindung. Beim Behandeln in Eisessiglösung mit Brom geht sie in ein harte, kleine, bei 310° noch nicht schmelzende Krystalle darstellendes Monobromsubstitutionsproduct,  $C_{16}H_{10}NO_3Br$ , über. Ein analoges Monochlorsubstitutionsproduct,  $C_{16}H_{10}NO_3Cl$ , erhält man beim Erwärmen von Isaphensäure (1 g) mit Phosphortrichlorid (5 ccm) und Phosphorpentachlorid (1,5 g) in kleinen, weissen, bei 220° schmelzenden Blättchen. Durch Natriumamalgam wird die Isaphensäure in alkalischer Lösung

zu *Hydroisaphensäure*,  $C_6H_4[-CHCH(C_6H_5)COOH, -N=COH]$ , reducirt, welche weisse, kleine, bei 202° schmelzende, in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser schwer lösliche Blättchen darstellt. Das *Silbersalz*,  $C_{16}H_{12}NO_3Ag$ , bildet weisse Flocken. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 im geschlossenen Rohre auf 180° die Isaphensäure zu spalten, gelang nicht. Hiernach hat also das Isatin ebenso wie die Anhydride zweibasischer Säuren die Fähigkeit, sich mit phenylirter Essigsäure zu condensiren. Dagegen gelang es nicht, das Isatin mit Essigsäureanhydrid zu condensiren.

Wt.

C. Liebermann und H. Sachse<sup>1)</sup> haben die Untersuchung des Ersteren<sup>2)</sup> über die *Truxillsäuren* fortgesetzt.  $\beta$ -*Truxillfluorescein(hydrat)*,  $C_{16}H_{14}\{-O-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}[C_6H_3(OH)_2]_2\}$ , wurde durch Erhitzen von  $\beta$ -Truxillsäureanhydrid mit dem gleichen bis anderthalbfachen Gewicht Resorcin auf 240°, Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser, Behandeln des Rückstandes mit Barytwasser und Zersetzen des so gewonnenen sehr leicht löslichen Baryumsalzes mit Salzsäure als amorphes, braunrothes Pulver erhalten, welches in Alkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht, in Benzol und Wasser nicht löslich, sich in allen alkalischen Flüssigkeiten mit schön grüner Fluorescenz löst. Die Lösung in Alkohol reagirt schwach sauer.  $\beta$ -*Truxillsäureanil*,  $C_{16}H_{14}(-CO-, -CO-)-NC_6H_5$ , durch Kochen von  $\beta$ -Truxillsäureanhydrid mit etwa dem doppelten Gewicht Anilin dargestellt, krystallisirt in feinen, farblosen, bei 180° schmelzenden, in Alkohol schwer, in verdünntem, wässrigem Alkali nicht löslichen Nadeln und wird beim Behandeln mit alkoholischem Kali in der Kälte und Füllen mit Salzsäure in  $\beta$ -*Truxillanilsäure*,  $C_{16}H_{14}(-CONHC_6H_5, -COOH)$ , übergeführt, die weisse, krystallinische, bei 197° schmelzende Flocken darstellt. Das durch Erwärmen einer concentrirten

<sup>1)</sup> Ber. 26, 834. — <sup>2)</sup> JB. f. 1890, S. 1884 ff.

Lösung von  $\beta$ -Truxillsäure (1 Thl.) in Eisessig mit Phenylhydrazin ( $\frac{1}{2}$  Thl.) gewonnene  $\beta$ -Truxillsäurephenylhydrazid,  $C_{16}H_{14}(-CO-, -Co-)NNHC_6H_5$  oder  $C_{16}H_{14}(-CONH, -CONC_6H_5)$ , bildet wasserklare, bei  $218^\circ$  schmelzende Krystalle. Der früher <sup>1)</sup> als Flüssigkeit beschriebene  $\beta$ -Truxillsäure-Aethyläther schmilzt in Wirklichkeit bei  $47^\circ$ .  $\gamma$ -Truxillanilsäure,  $C_{16}H_{14}(-CONHC_6H_5, -COOH)$ , wird beim Kochen von  $\gamma$ -Truxillsäureanhydrid mit Anilin in schönen, bei  $220^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten. Das Baryumsalz bildet in Wasser mälsig lösliche Nadeln. Endlich wurde aus der rohen  $\gamma$ -Truxillanilidsäure noch eine geringe Menge einer in Soda unlöslichen Verbindung abgeschieden, welche als das in schönen, bei  $255^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisierende  $\gamma$ -Truxillsäureanilid,  $C_{16}H_{14}(CONHC_6H_5)_2$ , erkannt wurde. Wt.

### Santonin.

J. Klein. Ueber Santoninoxim und Santoninoximsäuren<sup>2)</sup>. — Nachdem Klein das *Santonin* als das Lacton einer Oxy- $\alpha$ -ketonsäure bezeichnet hat, soll eine der Beweisführungen näher erörtert werden, dafs die Ketonnatur des Santonins bedingende Carboxylgruppe in der Seitenkette steht. Die Reduction des Santonins zu Dioxysantogenensäure, zu Oxsantogenensäure und zu  $\alpha$ -Santogendilacton, sowie die Beständigkeit des Oxims und Hydrazons zeigen, dafs die Ketongruppe sich in den Lactonring beeinflussender Stellung befinden mufs, der Procefs der alkalischen Oximierung läfst keine andere Deutung zu, als dafs jene Ketongruppe dem Lactonring, also der Seitenkette, angehört. Unmittelbar läfst sich das Santoninoxim leicht nach dem Verfahren von Gucci<sup>3)</sup> erhalten, mittelbar entsteht es bei der alkalischen Oximierung. Beide Oxime erscheinen identisch bis auf geringe Unterschiede im Schmelzpunkte, die vielleicht von Verunreinigungen herrühren. Die bei der alkalischen Oximierung gewonnene Flüssigkeit wird mit Salzsäure und Eisenchlorid violettroth, wie die Lösungen der Synoximsäuren. Die die Eisenreaction gebende Säure ist das einzige Oximierungsproduct, das ist nur unter der Annahme zu erklären, dafs sie wirklich eine Synoximsäure, und das bedingt die Stellung der Ketongruppe des Santonins in der

<sup>1)</sup> JB. f. 1888, S. 2253. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 411—414. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 19, 367.

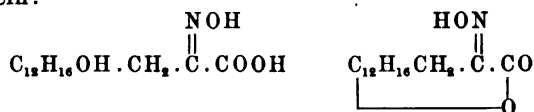
Seitenkette. Das Santoninoxim ist zufolge seiner Bildung und seines Verhaltens ein normales Oxim. Ld.

J. Klein. Ueber die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Santonin<sup>1)</sup>. — Pawlewski<sup>2)</sup> hatte dem aus Santonin und Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorid die Formel  $C_{15}H_{16}OCl_2$  gegeben; genaue Analysen haben jedoch gezeigt, daß dasselbe nach der Formel  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$  zusammengesetzt ist. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Chlorid entsteht ein Hydrazon. Ld.

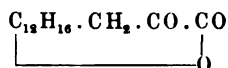
J. Klein. Ueber das Santonin<sup>3)</sup>. III. — Im Anschluß an die früheren Untersuchungen<sup>4)</sup> über das *Santonin* wird zuerst daran erinnert, daß bei der Reduction des Santonins mit Zinkstaub und Essigsäure *α-Santigendilacton* resultirte, während Grassi-Cristaldi bei dieser Reduction *Santonon* bezw. *Isosantonon* erhalten hat. Bei Wiederholung des Versuches von Grassi-Cristaldi wurde *α-Santigendilacton* erhalten. — Pawlewski<sup>5)</sup> erhielt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin je nach der Menge des ersteren die Chloride  $C_{15}H_{17}ClO_2$  und  $C_{15}H_{16}Cl_2O$ . Klein hat nun constatirt, daß das bei diesem Processe entstehende Chlorid die Zusammensetzung  $C_{15}H_{15}Cl_3O_2$  hat; es wird *Trichlorsubdihydrosantogenenlacton* genannt. Von den drei Chloratomen scheinen zwei in der Seitenkette, eines im Kern zu stehen. Das Phosphorpentachlorid hat substituierend und chlorirend gewirkt; der Mechanismus dieser Reaction wird nur verständlich, wenn man das Santonin als *δ-Lacton* betrachtet. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Santonin entsteht *Santoninhydrazon*,  $C_{15}H_{18}(N_2HC_6H_5)O_2$ , welches gegen Alkalilauge beständig ist und mit Schwefelsäure und Bichromat eine blauviolette Färbung giebt, wie die Hydrazonbrenztraubensäure. Die Producte der Oximierung des Santonins betrachtet Klein als wichtiges Kriterium des Mangels der Stichhaltigkeit der von Cannizzaro, sowie Gucci und Grassi-Cristaldi aufgestellten Constitutionsformeln. Denn eine Betrachtung jener Formeln führt unmittelbar zu einem Vergleich mit dem Campher und dem Carvol, aber nichts von Analogie läßt sich aus den Untersuchungen der letzteren ermitteln, so daß diese Untersuchungen eher den indirecten Nachweis führen, daß die Carboxylgruppe des Santonins nicht dort stehen kann, wohin sie geschrieben wird. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die alkoholische Santoninlösung

<sup>1)</sup> Ber. 26, 982—983. — <sup>2)</sup> Ber. 18, 2901. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 231, 213—234. — <sup>4)</sup> Daselbst 230, 506; JB. f. 1892, S. 2442. — <sup>5)</sup> Ber. 18, 2900.

entsteht das *Santoninoxim*,  $C_{15}H_{18}(NOH)_2 + H_2O$ , bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die alkalische Santoninlösung entsteht nicht direct Oxim, denn die Lösung giebt nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Eisenchlorid violettrothe Färbung, wie sie die Synoximsäuren zeigen. Das Oximirungsproduct ist also in diesem Falle eine Synoximsäure und diese Annahme bedingt die Stellung der Ketongruppe des Santonins in der Seitenkette. Für Santoninoximsäure und Santoninoxim ergeben sich die folgenden Formeln:



Das Santoninoxim läßt sich leicht acetylire und benzoylire. Aus der Reducirbarkeit des Santonins, aus den Eigenschaften des Hydrazons und des Oxims, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin und aus der alkalischen Oximierung ergibt sich, daß die Ketongruppe des Santonins in der Seitenkette steht. Dafür hat man nur darin die Erklärung, daß das Santonin das Lacton einer Oxy- $\alpha$ -ketonsäure ist und daß es wahrscheinlich zu den  $\alpha$ -Lactonen gehört. Demnach wird für das Santonin die Formel aufgestellt:



Das *Photosantonin*, die *Photosantonsäure*, die *Isophotosantonsäure*, das *Isophotosantonlacton* und das *Acetylisophotosantonlacton* dürften Additionsproducte an das Santonin bzw. an die Santoninsäure sein. Die zweibasische Natur der Photosantonsäure, sowie die Bildung der Pyrophotosantonsäure lassen sich in befriedigender Weise mit der obigen Santoninformel vereinigen; endlich läßt sich das nahezu entgegengesetzte Rotationsvermögen der Photosantonsäure und Isophotosantonsäure am besten unter der Annahme einer geometrischen Isomerie beider Säuren erklären, am wenigsten durch Structurverschiedenheit. Zum Schluss werden die Deductionen von Cannizzaro, Gucci und Grassi-Cristaldi zusammengefaßt und denselben die durch die Thatsachen gegebenen Widersprüche entgegengestellt. Ld.

S. Cannizzaro. Ueber eine Mittheilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins<sup>1)</sup>. — Cannizzaro wendet sich

<sup>1)</sup> Ber. 26, 786—788.

gegen Klein's Ausführungen und behauptet, daß die am besten allen bisher studirten Umwandlungen des Santonins Rechnung tragende Formel die ist, nach der dasselbe als ein Abkömmling des *Hexahydronaphtalins* oder besser eines *Isopropyl dimethylhexahydronaphtalins* zu betrachten ist. Der hypothetische Kohlenwasserstoff, auf den Klein das Santonin bezieht, unterscheidet sich von der anderen Formel dadurch, daß er zwei Wasserstoffatome mehr im Naphtalinkern und zwei weniger in der Seitenkette annimmt. Cannizzaro fordert Klein auf, zu versuchen, mit einer achtfach hydrirten Formel die stufenweisen Umwandlungen zu erklären, die von Gucci und Grassi-Cristaldi beschrieben wurden, außerdem möge er versuchen, mit der Ketongruppe in der Seitenkette die Bildung der Dimethylphtalidcarbonsäure und der daraus erhaltenen Isophtalsäure zu erklären; endlich möge er versuchen, die Constitution der santonigen Säure und ihre glatte Spaltung in Hydrodimethylnaphtol und Propionsäure zu erklären.

Ld.

J. Klein. Ueber eine Mittheilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins<sup>1)</sup>. — Klein unterzieht die Aeußerung Cannizzaro's einer Kritik. Es sei eine irrige Auffassung, daß er das Santonin auf den citirten Kohlenwasserstoff bezogen habe. Was er über die Photosantonsäure und die santonige Säure denke, sei theilweise in den drei Abhandlungen über das Santonin ausgesprochen. Die Annahme, daß das Santonin das Lacton einer Oxy- $\alpha$ -ketonsäure sei, ist eine Schlusfolgerung, zu welcher auf Grund der Bildung des Trichlorsubdihydrosantogenenlactons noch die Wahrscheinlichkeit kommt, daß das Santonin zu den  $\delta$ -Lactonen gehört. Die zuletzt von Cannizzaro gegebene Santonin-formel sei neu; eine Diagonalbindung finde sich weder in der alten Formel Cannizzaro's, noch in der Formel von Gucci und Grassi-Cristaldi. Diagonalbindung im Santonin sei vorher nur allein von Klein angenommen worden. — Klein hält es für das beste, wenn die italienischen Forscher und er ruhig auf dem betretenen Gebiete weiter arbeiten, entweder wird er oder es werden sie das Feld räumen müssen.

Ld.

G. Grassi-Cristaldi. Azione dell' acido cloridrico sui Santonini. Acido bis-diidrosantinico<sup>2)</sup>. — Hyposantonin und Isohyposantonin gehen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff in Dihydrosantoninsäure über, auch die beiden *Santonone* geben bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff nur ein und dasselbe Pro-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1069—1071. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 58—65.

duct, nämlich die *Bisdihydrosantonsäure*,  $C_{30}H_{34}O_4$ ; dieselbe ist rechtsdrehend. *Ld.*

G. Grassi-Cristaldi. Sulla struttura fumaroide e maleinoide di alcuni derivati della Santonina<sup>1)</sup>. — Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen wird für die *Hyposantoninsäure* und *Santononsäure* die fumaroide, für die *Isohyposantoninsäure* und die *Isosantoninsäure* die maleinoide Structur angenommen. *Ld.*

Americo Andreocci. Sopra un isomero della Santonina<sup>2)</sup>. — Wird Santonin in sehr concentrirter Salzsäure gelöst und bleibt diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenen Gefäßen stehen, so scheidet sich eine krystallisirte Substanz ab, die ein *Isomeres* des *Santonins* ist. *Ld.*

Americo Andreocci. Sulla riduzione della Santonina<sup>3)</sup>. — *Santonin* wird durch eine Auflösung von Zinnchlorür in Salzsäure bei Gegenwart von Zinn in der Kälte zu *santoniger Säure* reducirt; beim Erwärmen entsteht nebenbei eine ölige Substanz von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{22}$  oder  $C_{15}H_{24}$ . *Ld.*

Americo Andreocci. Sopra un isomero dello Santonina ed un nuovo isomero dell' acido santonosio<sup>4)</sup>. — Das bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf *Santonin* entstehende *Isomere* des *Santonins* ist durch Umwandlung der Gruppe  $CH_2 \cdot CO$  in  $CH:COH$  entstanden. Die neue Substanz ist demnach das Lacton der *Dimethyloxyltetrahydrooxynaphtylpropionsäure*, es wird für dieselbe der Name *Desmotroposantonin* und für die entsprechende Säure der Name *Desmotroposantoninsäure* vorgeschlagen. — Nascirender Wasserstoff erzeugt aus dem Desmotroposantonin die *desmotroposantonige Säure* von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{20}O_3$ , welche ein Isomeres der *santonigen Säure* ist; beim Schmelzen mit Kali liefert sie Propionsäure und Dimethylnaphtol. *Ld.*

Americo Andreocci. Sull' acido Disantonoso<sup>5)</sup>. — Durch Oxydation der santonigen Säure mit Eisenchlorid entsteht *disantonige Säure*,  $C_{30}H_{38}O_6$ ; dabei treten aus 2 Mol. santoniger Säure zwei Wasserstoffatome aus. Der Dimethyl- und Diäthyläther wurden als krystallisirte Verbindungen erhalten. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid lieferten ein Acetyl- resp. Benzoylderivat, damit ist die Säure als Oxysäure charakterisirt. *Ld.*

Americo Andreocci. Sopra un' altro isomero della Santonina e sopra un' altro nuovo isomero dell' acido Santonosio<sup>6)</sup>. — Durch

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 65—69. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 328—329. — <sup>3)</sup> Dasselbst 2, I, 376. — <sup>4)</sup> Dasselbst [5] 2, I, 494—497; Ber. 26, 1373—1376. — <sup>5)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 538—539. — <sup>6)</sup> Dasselbst 2, II, 175—183.

Einwirkung von Aetzkali auf *Desmotroposantonin* bei  $210^{\circ}$  entsteht ein Isomeres des *Santonins*, für welches der Name *Isodesmotroposantonin* vorgeschlagen wird; dasselbe hat ein etwas größeres spezifisches Drehungsvermögen als das *Desmotroposantonin*, auch das Acetylderivat des neuen Isomeren hat ein größeres Drehungsvermögen als das Acetyl*desmotroposantonin*. Das *Isodesmotroposantonin* giebt, mit Barytwasser behandelt, das Baryumsalz der *Isodesmotroposantoninsäure*, aus dem die ziemlich beständige Säure durch Salzsäure abgeschieden werden kann. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure geht das *Isodesmotroposantonin* in die *isodesmotroposantonige Säure* über, deren spezifisches Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -74^{\circ}30'$  ist, während das der *santonigen Säure*  $[\alpha]_D = +74^{\circ}56'$  gefunden wurde; diese beiden Säuren verbinden sich mit einander zu der inactiven *isosantonigen Säure*; analog verhalten sich die Aethylester dieser Säuren. Die *isodesmotroposantonige Säure* und die *santonige Säure* haben eine Constitution, die jener der *desmotroposantonigen Säure* sehr ähnlich ist, alle drei Verbindungen werden beim Schmelzen mit Aetzkali gespalten in Wasserstoff, Dimethylnaphtol und Propionsäure, sie können daher als Oxydimethyltetrahydronaphtylpropionsäuren bezeichnet werden. Ld.

Americo Andreocci. Sopra alcuni derivati metilati del' acido Desmotropo-Santonose<sup>1)</sup>. — Es wurden dargestellt: der *Methylester* der *desmotroposantonigen Säure*, das *methyl*desmotroposantonigsäure* Methyl* und die *methyl*desmotroposantonige Säure**. Ld.

S. Cannizzari e P. Gucci. Sopra alcuni derivati dell' acido fotosantonico<sup>2)</sup>. — Die schon von Villavecchia<sup>3)</sup> beobachtete Bildung der *Dehydrophotosantonsäure* bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *Photosantonsäure* wurde wieder aufgenommen und es wurde gefunden, daß die von Villavecchia dargestellte Säure ein Gemenge einer inactiven und einer activen, rechtsdrehenden Säure ist. Diese beiden Säuren gehen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in eine inactive zweibasische Säure von porcellanartigem Aussehen über, welche eine dritte Modification der *Dehydrophotosantonsäure* zu sein scheint. Alle drei Säuren geben beim Erhitzen mit Baryt einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{13}H_{20}$ . Dieser, sowie die drei Säuren liefern bei der Oxydation mit Chromsäure eine einbasische Säure von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{10}O_4$ , welche durch Jodwasserstoff in

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. 2, II, 200—202. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 286—294. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, S. 1735.



eine weisse, bei 236° schmelzende Substanz übergeführt wird, die durch Oxydation in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird. Die Säure  $C_{11}H_{10}O_4$  spaltet sich beim Erhitzen mit Aetzkali oder Aetznatron in Aceton und Isophthalsäure und ist daher als *Dimethylphthalidcarbonsäure* anzusehen. Die Resultate dieser Untersuchung bestätigen die aus den Arbeiten von Cannizzaro, Gucci und Grassi abgeleitete Santoninformel. *Ld.*

G. Grassi-Cristaldi. Sui prodotti di ossidazione degli acidi santononici<sup>1)</sup>. — In einer vorläufigen Mittheilung wird berichtet, dafs bei der Oxydation der beiden *Santononsäuren Diparadimethylphthalsäure* erhalten wurde. *Ld.*

L. Francesconi. Acido santonico e suoi derivati<sup>2)</sup>. — Die Untersuchungen über das Oxydationsproduct der *Santonsäure*<sup>3)</sup> wurden fortgesetzt. Dieses am besten durch Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung auf Santonsäure in der Kälte dargestellte Product ist eine vierbasische Säure von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{18}O_8$ , welche bei 176° schmilzt, 1 Mol. Wasser abgiebt und ein bei 193° schmelzendes Monoanhydrid, dagegen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein bei 151° schmelzendes Bisanhydrid liefert; diese beiden Anhydride gehen unter Wasseraufnahme in eine Säure über, welche mit der ursprünglichen nicht identisch, sondern isomer ist. Wird die ursprüngliche Säure in der Kälte mit Essigsäureanhydrid behandelt, so entsteht ein bei 134° schmelzendes Anhydrid, das bei Wasseraufnahme in die ursprüngliche ( $\alpha$ )-Säure übergeht. Dieses Anhydrid geht beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt in das bei 150° schmelzende über. Löst man die  $\alpha$ -Säure in rauchender Salzsäure und erhitzt auf 180°, so wandelt sie sich in die isomere ( $\beta$ )-Säure um. Von beiden isomeren Säuren wurden die Tetramethyläther bereitet. Das specifische Drehungsvermögen der  $\alpha$ -Säure ist  $(\alpha)_D = +28,26^\circ$ , das ihres Methyläthers  $+56,02^\circ$ , das der  $\beta$ -Säure  $= +29,16^\circ$ , ihr Methyläther ist inactiv. Weder die freien Säuren, noch ihre Methyläther reagiren mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. — Aus der  $\alpha$ -Säure entsteht durch Einwirkung von Jod bei 200 bis 210° eine zweibasische, rechtsdrehende Säure von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}O_8$ . — Durch Erhitzen mit überschüssigem Aetznatron wird die  $\alpha$ -Säure zerlegt, die dabei entstehenden Producte sind je nach der Temperatur verschieden; bei 280 bis 300° findet die Zersetzung nach folgender Gleichung statt:  $C_{13}H_{18}O_8 + 2H_2O$

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 306–308. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 457–486. —

<sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1892, S. 2440.

=  $H_2 + CO_2 + C_8H_4O_2 + C_{10}H_{16}O_6$ . Die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_6$  ist eine inactive dreibasische Säure, welche beim Erhitzen mit Aetznatron auf 380 bis 400° weiter zerlegt wird; dabei entsteht Kohlendioxyd, Wasser, eine neutrale Verbindung von öligler Consistenz,  $C_8H_4O$ , und eine Fettsäure, von der noch nicht festgestellt werden konnte, ob ihr die Formel  $C_7H_{14}O_2$  oder  $C_6H_{12}O_2$  zukommt. Die ölige Verbindung liefert beim Erhitzen mit Jod und rothem Phosphor einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_8H_{16}$ , welcher bei längerer Einwirkung von Brom dieses unter Entwicklung von Bromwasserstoff aufnimmt. *Ld.*

A. Andreocci. Sopra due nuovi isomeri della Santonina e due nuovi isomeri dell' acido santonos<sup>1)</sup>. — Andreocci hat zwei neue Isomere des *Santonins* und zwei neue Isomere der *santonigen Säure* dargestellt, von den letzteren dreht eine rechts, die andere links und zwar ist ihr Drehungsvermögen gleich groß; aus der Mischung beider resultirt die schon von Cannizzaro und Carnelutti dargestellte inactive Säure. Wird Santonin in rauchender Salzsäure gelöst und die Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so entsteht ein Isomeres des Santonins, das *Desmotroposantonin*, welches allmählich auskrystallisirt; dasselbe schmilzt bei 260°, sein Drehungsvermögen ist bei 18°  $[\alpha]_D = +108^\circ 29'$ . Das Desmotroposantonin steht zum Santonin in dem Verhältniß, wie das Carvacrol zum Carvol. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde das *Acetyl-desmotroposantonin* erhalten, welches rechts dreht. Durch Auflösen des Desmotroposantonins in Barytwasser wurde das desmotroposantoninsäure Baryum und durch Zerlegen dieses Salzes die *Desmotroposantoninsäure* dargestellt, die leicht in ihr Lacton übergeht. Durch die Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Desmotroposantonin entsteht die *desmotroposantonige Säure*. Dieselbe krystallisirt, schmilzt bei 175° und dreht links, ihr specifisches Drehungsvermögen wurde bei 18° gefunden  $[\alpha]_D = -53^\circ 19'$ . Diese Säure liefert, wie die Oxybenzoësäure, drei verschiedene Methylverbindungen; beim Schmelzen mit Aetzkali zerfällt sie unter Wasserstoffentwicklung in Propionsäure und Dimethylnaphtol. Wird Desmotroposantonin bei 210° mit Aetzkali behandelt, so entsteht das Kaliumsalz einer isomeren Desmotroposantoninsäure, aus welchem durch Zerlegen mit einer Säure das correspondirende Lacton, nämlich das *Isodesmotroposantonin*, abgeschieden wird; dasselbe schmilzt bei 187 bis 188° und dreht

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 468—493.

rechts, sein spezifisches Drehungsvermögen wurde bei  $18^{\circ}$  gefunden:  $[\alpha]_D = +110^{\circ} 18'$ . Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde ein Acetylderivat und durch Einwirkung von Barytwasser das Baryumsalz der *Isodesmotroposantoninsäure* dargestellt. — Nascirender Wasserstoff verwandelt das Isodesmotroposantonin in *isodesmotroposantonige Säure*, diese schmilzt bei  $176$  bis  $177^{\circ}$ , ihr Drehungsvermögen bei  $28^{\circ}$   $[\alpha]_D = -74^{\circ} 30'$ . Das Drehungsvermögen der durch Reduction des Santonins mit Zinnchlorür erhaltenen santonigen Säure wurde bei  $18^{\circ}$   $[\alpha]_D = +74^{\circ} 56'$  gefunden. Eine alkoholische Lösung gleicher Mengen der beiden Säuren erwies sich inactiv. Durch Verdampfen dieser Lösung wurden Krystalle der schon von Cannizzaro und Carnelutti dargestellten inactiven *isosantonigen Säure* erhalten. Ein analoges Verhalten zeigen die Aethyläther der beiden Säuren. — Aus den Ergebnissen der Untersuchung werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Die Constitution der isodesmotroposantonigen Säure und der isosantonigen Säure ist sehr ähnlich jener der desmotroposantonigen Säure, sie können alle drei als *Oxydimethyltetrahydronaphthylpropionsäuren* bezeichnet werden. 2. Die inactive santonige Säure entsteht durch Vereinigung der beiden activen Formen, nämlich der linksdrehenden isodesmotroposantonigen Säure und der rechtsdrehenden santonigen Säure, man kann daher die drei Säuren bezeichnen: racemosantonige Säure, rechts- und linkssantonige Säure. 3. Von den vier desmotropen Santoninen, welche den vier vantonigen Säuren entsprechen, sind dermalen nur zwei bekannt.

Ld.

S. Cannizzaro. Ueber die Constitution der santonigen Säure<sup>1)</sup>. — Es soll über die Resultate der Untersuchungen von A. Andreocci ein Ueberblick gegeben werden, weil sie die Constitution der santonigen und isosantonigen Säure weiter aufklären. Das Kaliumsalz der *Desmotroposantoninsäure* liefert, mit Kali auf  $220^{\circ}$  erhitzt, *Isodesmotroposantonin*. Dieses unterscheidet sich in seinen physikalischen Eigenschaften vom *Desmotroposantonin*, beide haben jedoch dieselbe Structurformel, sie liefern zwei Acetylderivate, Desmotroposantoninsäure, Isodesmotroposantoninsäure, mit nascirendem Wasserstoff desmotroposantonige Säure und isodesmotroposantonige Säure. Diese beiden Säuren sind stereoisomer; sie sind die Laevo- und Dextro- und die inactive, die racemische santonige Säure. Analoges Verhalten zeigen die Aethyläther und die Methyläther dieser Säuren. — Alle diese

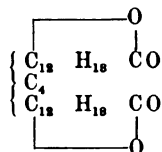
<sup>1)</sup> Ber. 26, 2311—2312.

Resultate bestätigen die von Andreocci angegebenen Structurformeln der verschiedenen santonigen Säuren, des Santonins und seiner Isomeren; zweifelhaft bleibt noch die Stellung der Lactonbildung im Santonin. Ld.

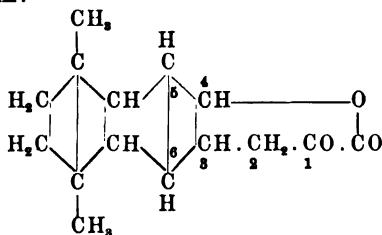
J. Klein. Ueber das Santonin<sup>1)</sup>. IV. Bei der trockenen Destillation des *Santonins* wurde aufser einer sehr geringen Menge eines pfefferminzartig riechenden Oeles und einem Gemenge niederer Fettsäuren ein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung  $(C_{12}H_{13}O)_2$  erhalten, der zu dem Naphtol  $C_{12}H_{14}O$  in der Beziehung von Dinaphtol zu Naphtol zu stehen scheint. — Die santonige Säure giebt nach Cannizzaro und Carnelutti<sup>2)</sup> beim Erhitzen unter Wasserverlust das Anhydrid der isosantonigen Säure. Nach Cannizzaro<sup>3)</sup> wird die santonige Säure unter dem Einfluß der Wärme in Hydrodimethylnaphtol und Propionsäure gespalten. Beim Erhitzen der Oxysantogenensäure auf ungefähr 360° entsteht das Anhydrid derselben oder ein Isomeres. Dies ist eine Bestätigung dafür, daß Klein durch Reduction des Santonins eine Säure der Formel  $C_{15}H_{22}O_3$  statt der santonigen Säure  $C_{15}H_{20}O_3$  erhalten hat. Klein folgert daher, daß auch Cannizzaro und Carnelutti bei der Reduction des Santonins *Oxysantogenensäure* erhalten haben und daß der santonigen Säure die Formel  $C_{15}H_{22}O_3$  zukommt. Bei der Destillation der Oxysantogenensäure wird als Hauptproduct *Hydrodimethylnaphtol*,  $C_{12}H_{14}O$ , erhalten, die Zersetzung findet nicht so glatt statt, wie Cannizzaro angiebt, schon aus dem Grunde, weil der Zersetzung der Oxysantogenensäure die Anhydridbildung vorausgeht. Die von Cannizzaro für die santonige Säure aufgestellte Zersetzungsgleichung entspricht nach Klein's Ansicht nicht den Thatsachen. Die Destillation des  $\alpha$ -*Santogendilactons* geht glatt nach der folgenden Gleichung vor sich:  $(C_{15}H_{18}O_2)_2 = 2CO_2 + (C_{14}H_{13})_2$ . Daß hier kein Naphtol, sondern ein Kohlenwasserstoff entsteht, bei der Destillation des Santonins und der Oxysantogenensäure das Umgekehrte stattfindet, ist dadurch erklärlich, daß die Hydroxylgruppe beider Naphtole an dem Kohlenstoffatom steht, an welchem die Seitenkette gestanden hat, mithin den Hydroxylgruppen der Santoninsäure und Oxysantogenensäure nicht entspricht. Darin liegt ein weiterer Beweis der Unrichtigkeit der von Cannizzaro für die santonige Säure gegebenen Zersetzungsgleichung. Nach einer Discussion

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 695—704; Ber. 26, 2506—2508. — <sup>2)</sup> Ber. 12, 1574. — <sup>3)</sup> Ber. 16, 2685.

der bisherigen Resultate giebt Klein dem  $\alpha$ -Santogendilacton die Formel:



und dem Santonin:



Klein sieht die Ursache der Verschiedenheit der von den italienischen Forschern und von ihm gegebenen Santoninformeln darin, daß von den Ersteren überhaupt kein einziges Argument vorgebracht wurde, daß die Ketongruppe des Santonins im Kern stehe. Dadurch ist es auch gekommen, daß sie bis heute vier Santoninformeln aufgestellt und vertheidigt und drei davon wieder verlassen haben.

*Ld.*

G. Grassi-Cristaldi. Sul santonone<sup>1)</sup>. — Gegenüber den Angaben von J. Klein<sup>2)</sup>, welcher dem *Santonon* die Formel  $(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2)_2$  giebt, vertheidigt Grassi-Cristaldi die Formel  $(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$  ebenso wie seine Angaben über die physikalischen Eigenschaften und die Constitution des Santonons.

*Ld.*

A. Andreocci. Sulla Santonina<sup>3)</sup>. — Es wird gegenüber J. Klein<sup>4)</sup> der gegenwärtige Stand der Ansichten über die Constitution des *Santonins* auf Grund der Arbeiten von Cannizzaro, Gucci, Carnelutti, Grassi-Cristaldi und Andreocci besprochen.

*Ld.*

A. Andreocci. Ueber das Santonin<sup>5)</sup>. — Andreocci wendet sich gegen Klein und erinnert zunächst daran, daß seine Arbeiten, sowie die von Cannizzaro, Carnelutti, Gucci und Grassi bloß die Constitution der verschiedenen santonigen Säuren und der zwei Desmotroposantonine nachweisen; indirect beweisen sie die relative Stellung des Ketoncarbonyls und des Propion-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 548—551. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2506. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 551—552. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 2506. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 2985—2986.

säurerestes im Santonin und führen zu der Annahme, daß der Anschluß des Lactonringes zwischen dem Propionsäurerest und dem Naphtalinring stattfindet. Es läßt sich aber nicht feststellen, ob dieser Anschluß mit einem in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung des hydrirten Naphtalinkernes befindlichen Hydroxyl stattfindet.

Ld.

G. Grassi-Cristaldi. Ueber Santonon<sup>1)</sup>. — Grassi-Cristaldi hält seine *Santonon*formel ( $C_{15}H_{17}O_2$ ), gegenüber Klein aufrecht und beruft sich darauf, daß er das Santonon sorgfältig gereinigt und analysirt hat. Das Verhalten der Santonone und ihre Aehnlichkeit mit den Hyposantoninen führte zu der Annahme, daß das Santonin durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure die Pinaconcondensation erleidet. Daß das Santonon keine lactidartige Beschaffenheit hat, wurde durch Einwirkung von Salzsäure in alkoholischer Lösung bewiesen, die zum Methyläther einer dem Santonon isomeren Säure führt, über deren molekulare GröÙe kein Zweifel herrschen kann. Ueberdies wird die Vereinigung der beiden Moleküle durch zwei Kohlenstoffatome mit Ketonfunction dadurch bewiesen, daß man bei der trockenen Destillation des Baryumsalzes einer durch Oxydation des Santonins entstehenden Säure bald Dixylyl, bald Diphenyl erhält, je nachdem die oxydirende Einwirkung mehr oder weniger verlängert wurde. Die obigen Thatfachen allein bewiesen, daß der Keton-sauerstoff des Santonins sich in dem dimethylirten Ringe des Naphtalinkernes befindet.

Ld.

### Phtaleine und Fluoresceine.

J. T. Hewitt. Citraconfluorescein. II<sup>2)</sup>. — Zur Darstellung des Citraconfluoresceins aus Citraconsäureanhydrid und Resorcin verwendet Verfasser als Condensationsmittel das Zinkchlorid, an Stelle der in einer früheren Mittheilung<sup>3)</sup> angegebenen Schwefelsäure. Anschließend werden verschiedene Salze, Aether und Substitutionsproducte beschrieben. Das *Dinatriumsalz*,  $C_{17}H_{10}O_6Na_2$ , wurde durch Auflösen des Citraconfluoresceins in 2 Mol. Soda und Eindampfen der Lösung in glänzenden, braunen Lamellen erhalten, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Die verdünnte Lösung derselben zeigt eine brillante, grüne Fluorescenz. Das

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2968—2990. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 63, 677. — <sup>3)</sup> Daselbst 59, 301.

*Dikaliumsalz* wurde in ähnlicher Weise dargestellt und besitzt ähnliche Eigenschaften. Der *Dimethyläther* entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Lösung des Fluoresceïns in KHO und  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Derselbe bildet ein gelbliches, amorphes Pulver, das in Wasser, kalten verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten unlöslich ist. Auf dieselbe Weise wurde der *Diäthyläther* dargestellt, der in seinen Eigenschaften dem Dimethyläther gleicht. Das *Diacetylderivat* bildet sich beim Kochen des Citraconfluoresceïns mit Acetylchlorid oder Anhydrid. Es ist ein nahezu farbloses, krystallinisches Pulver. Das *Dibenzoylderivat* entsteht nach der Baumann'schen Methode. Bei der Einwirkung von Brom auf die Lösung des Fluoresceïns in Eisessig entsteht *Tetrabromcitraconfluoresceïn*, für dessen Constitution Verfasser zwei Formeln angiebt. Die ammoniakalische Lösung des Tetrabromids giebt mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge. Beim Erwärmen des Fluoresceïns mit verdünnter  $\text{HNO}_3$ , oder beim Eintragen desselben in eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Eisessig entsteht ein *Dinitroderivat*. Es bildet ein dunkelrothes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Das *Ammonsalz* desselben giebt mit einigen Metallsalzen Niederschläge. Beim Eintragen des Fluoresceïns in rauchende Salpetersäure ohne Kühlung bildet sich eine Verbindung, die wahrscheinlich ein Tetranitroderivat ist.

K.

Norman Collie. Das Fluoresceïn des Camphersäureanhydrids<sup>1)</sup>. — Nach Marsh liefert Camphersäureanhydrid beim Erhitzen mit Resorcin und einem Condensationsmittel, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{ZnCl}_2$ , kein Fluoresceïn. Verfasser zeigt indessen, unter welchen Bedingungen eine solche Verbindung erhalten werden kann, denn nach der vom Verfasser der Camphersäure beigelegten Structurformel<sup>2)</sup>, der zu Folge die Säure dem Typus der Bernsteinsäuren angehört, muß dieselbe ein Fluoresceïn bilden. Die Ursache, weshalb diese Verbindung relativ schwer darzustellen ist, liegt darin, daß Camphersäureanhydrid sowohl durch concentrirte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , als auch durch  $\text{ZnCl}_2$  sehr leicht zersetzt werden kann, noch ehe es mit Resorcin in Reaction getreten ist. Bezüglich der Bedingungen, die bei der Darstellung einzuhalten sind, muß auf die Originalmittheilung verwiesen werden. Das Fluoresceïn der Camphersäure wurde als ein braunes, nicht krystallisirtes Pulver erhalten, dessen alkalische Lösung rosenroth ist und moosgrüne Fluorescenz zeigt. Wenn es mit Brom und Essig-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 961. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 1108.

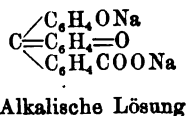
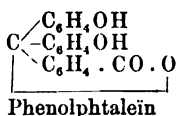
säure gekocht wird, so entsteht ein Eosin, das sich in Alkohol mit schön blafsrother Farbe und gelber Fluorescenz löst. Während der Untersuchung beobachtete übrigens Verfasser, dafs Resorcin selbst beim Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  eine Verbindung giebt, dessen alkalische Lösung eine blaugrüne Fluorescenz zeigt, die indessen mit der gelbgrünen des echten Fluoresceins nicht zu verwechseln ist. Im Anschluß an diese Untersuchung prüfte Verfasser noch Isopropylglutarsäureanhydrid auf seine Fähigkeit, beim Erhitzen mit Resorcin und  $\text{ZnCl}_2$  ein Fluorescein zu bilden. In der That fand diese Reaction statt, so dafs der Beweis, dafs, wenn das Anhydrid einer zweibasischen Säure mit Resorcin ein Fluorescein giebt, die Säure dem Bernsteinsäuretypus angehören muß, wahrscheinlich nicht unrichtig ist. K.

A. Haller und A. Guyot. Ueber neue Derivate des Phenolphtaleins und des Fluoresceins <sup>1)</sup>. — Verfasser berichten über das *Diphenylbicarbat* des Phenolphtaleins und des Fluoresceins, sowie über den *Dibenzyläther* des ersteren. Das *Diphenylbicarbat* des Phenolphtaleins wurde erhalten durch Erhitzen von 1 Mol. Phenolphtalein mit 2 Mol. Phenylisocyanat auf 130°. Die Verbindung bildet weisse Nadeln, Schmelzp. 135°; sie zerfällt, wenn über diese Temperatur erhitzt, in ihre Componenten. Alkalien, nicht aber kochendes Wasser, zersetzen den Körper in Phenolphtalein und symmetrischen Diphenylharnstoff. Das *Diphenylbicarbat* des Fluoresceins wurde nach demselben Verfahren hergestellt und in Form gelber Körner erhalten, die unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinen und sich nur leidlich in Aceton lösen. Schmelzp. 195°. Beim Erhitzen zerfällt es in Fluorescein und Phenylcarbamid. Der *Dibenzyläther* des Phenolphtaleins entsteht beim Erhitzen des Phtaleins mit 2 Mol. alkoholischen Kali oder Natriumalkoholat und 2 Mol. Benzylchlorid. Das Product bildet schöne, weisse, perlmutterartige Blätter <sup>2)</sup>. Schmelzp. 150°. Es wird beim Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung anscheinend verseift. Bei der Reduction des Aethers mit Zink und Salzsäure entsteht ein in Alkali unlöslicher Körper, der mit Bichromat und Essigsäure wieder in das Dibenzylphtalein zurückverwandelt werden kann. Mit Hydroxylamin reagirt der Dibenzyläther nicht; es spricht dies nicht zu Gunsten der von Bernthsen <sup>3)</sup> und Friedländer <sup>4)</sup> für das Phenolphtalein angenommenen Chinonformel. K.

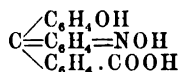
<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 479. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 660. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 16, 1956. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 172.



P. Friedlaender. Ueber eine Reaction des Phenolphtaleins<sup>1)</sup>. — Die Bildung der Salze des Phenolphtaleins geht nach Ansicht des Verfassers durch Sprengung des Lactonringes und Wasserabspaltung vor sich, so daß also in der alkalischen Lösung des Phtaleins eine Phenolbenzeincarbonsäure anzunehmen wäre:



Um hierfür einen experimentellen Beweis zu erbringen, prüfte Verfasser das Verhalten des Phenolphtaleins gegen Hydroxylamin und fand, daß in der That sehr leicht in alkoholischer Lösung das *Oxim* des Phenolphtaleins entsteht, dessen Constitution durch die Formel



auszudrücken wäre. Nach vorläufigen Beobachtungen scheinen sich alle Phtaleine, die in freiem Zustande ungefärbt sind und mit Alkalien intensiv gefärbte Lösungen geben, in gleicher Weise zu verhalten, mit Ausnahme des Fluoresceins, das mit Hydroxylamin unter analogen Bedingungen nicht reagirt und das offenbar seine Färbung der xanthonähnlichen Atomgruppierung seines Moleküls verdankt. Zur Darstellung des Phenolphtaleinoxims versetzt man eine alkalische Lösung des Phtaleins mit der molekularen Menge Hydroxylamin und erwärmt auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit verschwindet die rothe Färbung. Nun setzt man zweckmäfsig der heißen Flüssigkeit Alkohol zu und säuert mit Essigsäure an. Das Oxim fällt dann als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Derselbe wird nach dem Absaugen mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen. Schmelzp. 212°. Die gebräuchlichen Solventien lösen von der Substanz fast nichts auf. Ammoniak, fixe und kohlensaure Alkalien, sowie Barytwasser nehmen das Oxim leicht auf, wobei sich durch die verschiedene Farbe der Lösung die Existenz von zwei Reihen von Salzen constatiren läßt. So ist die Lösung in wenig Natronlauge und kohlensaurem Natron rothgelb, in mehr Natronlauge dagegen hellgelb gefärbt. Durch Kohlensäure wird die hellgelbe alkalische Lösung zuerst rothgelb gefärbt und dann das Oxim gefällt. Durch Essigsäure wird das Oxim in der Kälte in gelben Flocken

<sup>1)</sup> Ber. 26, 172.

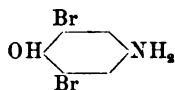
ausgeschieden, die sich aber nach kurzer Zeit in einen fast weissen, krystallinischen Niederschlag verwandeln. Charakteristisch ist das Verhalten des Oxims gegen Mineralsäuren. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung das Oxim aus und löst es bei weiterem Zusatz wieder auf. Aus der hellgelb gefärbten, sauren Lösung scheiden sich nach kurzer Zeit gelbe Kryställchen aus, die das salzsaure Salz des Oxims darstellen. Mit Schwefelsäure liefert das Oxim ebenfalls eine Verbindung, die aber leichter löslich ist und schlechter krystallisirt. Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht eine farblose, aus Alkohol in Nadeln krystallisirende, alkalisch unlösliche *Acetylverbindung*, die durch Kochen mit Alkali nur theilweise verseift wird, dabei eine alkalilösliche, farblose Verbindung gebend, die sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe löst und beim Kochen mit Mineralsäuren Essigsäure abspaltet. Bei der Reduction des Oxims mit Zinkstaub wurde ein Product erhalten, das aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt, bei 256° schmilzt, in Natronlauge und starkem Ammoniak löslich, in Salzsäure unlöslich ist. Kochende verdünnte Schwefelsäure spaltet das Oxim in p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure und Amidophenol. Das gleiche Resultat wird beim Erhitzen des Oxims mit Wasser oder verdünnter Säure im Rohr auf 120° erhalten. Die Zersetzung mit Natronlauge findet erst bei 250° statt und zwar bildet sich dabei Amidophenol, p-Oxybenzoësäure und Benzoësäure.

K.

Paul Friedlaender und A. Stange. Ueber Phtaleinoxime. II<sup>1)</sup>. — Das kürzlich vom Verfasser bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenolphthalein in alkoholischer Lösung erhaltene *Phenolphthaleinoxim* gab den Anlaß, für das genannte Phtalein in alkalischer Lösung eine chinoide Structur anzunehmen, womit auch gleichzeitig die rothe Färbung der alkalischen Lösung eine Erklärung findet. Zu derselben Annahme gelangte auch Bernthsen bei seiner Untersuchung über das Rhodamin. Die freie Base des letzteren ist farblos, während die Salze intensiv roth gefärbt sind. Die Constitution der Base ist demnach durch eine lactonartige Formel und die der Salze durch eine chinoide Formel auszudrücken. Beweisend hierfür ist der Umstand, daß die Salze Säureäther zu bilden vermögen. Wie die Verfasser nun festgestellt haben, geht die Oximbildung bei solchen Phenolphthaleinen, bei denen die Umwandlung in ein chinoides Salz beim Auflösen in Alkali durch einen charakteristischen Farben-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2258—2264.

umschlag erkannt wird, mit großer Leichtigkeit vor sich. Diese Umwandlung der einen in die andere Form wird aber durch den Eintritt von substituierenden Gruppen wesentlich beeinflusst. So sind die alkalischen Lösungen von Tetrabromphenol-, o-Kresol-, Hydrochinon-, Brenzcatechin- und Orcinphtalein blau bis braunviolett gefärbt und liefern Oxime, während die Lösung von Di- und Tetranitrophenolphtalein hellgelb gefärbt ist und mit Hydroxylamin nicht reagiert. Fluorescein giebt nur mit heisser, concentrirter Lauge eine violett gefärbte Lösung, die mit Hydroxylamin reagiert, aber da die chinoiden Salze des Fluoresceins sehr labil sind, und weil die Entstehungstemperatur der Zersetzungstemperatur sehr nahe liegt, so konnte das Oxim nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Bei dem Eosin wurden ähnliche Erscheinungen constatirt. Die Verfasser stellen darüber weitere Mittheilungen in Aussicht. Beim Kochen des Phenolphtaleinoxims mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt dasselbe in *p*-Oxybenzoylbenzoesäure und *p*-Amidophenol. Die Verfasser nehmen an, daß sich intermediär Phenylhydroxylamin bildet, das sich dann in Amidophenol umlagert. Dieser Uebergang des Hydroxylamins kann nun entweder in der Weise erfolgen, daß die OH- oder die NH<sub>2</sub>-Gruppe in die *p*-Stelle wandert. Es wurde nun festgestellt, daß aus dem Tetrabromphenolphtaleinoxim ein Dibrom-*p*-amidophenol von der Formel

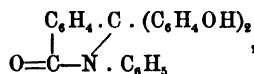


entsteht, sowie aus dem o-Kresolphtaleinoxim ein *p*-Amidoderivat des o-Kresols. Diese Resultate berechtigen zu der Annahme, daß eine Wanderung des Stickstoffs stattgefunden hat. Ein entgegengesetztes Verhalten zeigen die *Diazobenzolimide*, die bekanntlich ebenfalls bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure in Amidophenole übergehen. Durch die Untersuchung einer größeren Anzahl von substituirten Diazobenzolimiden wurde festgestellt, daß bei der erwähnten Reaction, bei der wohl auch die intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin anzunehmen ist, die Umlagerung durch Wanderung der OH-Gruppe eintritt. Entweder findet nun in der That ein verschiedener Verlauf der Umlagerung in beiden Fällen statt, oder ist die Formel des Oxims durch eine andere zu ersetzen, was die Verfasser durch weitere Untersuchungen zu entscheiden hoffen. *Tetrabromphenolphtaleinoxim*, das beim kurzen Erwärmen einer alkalischen Lösung

von Tetrabromphenolphtalein mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht und aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Essigsäure in amorphen Flocken ausfällt, konnte nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Dieses Oxim wird durch verdünnte Schwefelsäure in der Wärme nahezu quantitativ in *Dibrom-p-oxybenzoylbenzoesäure* und *Dibrom-p-amidophenol* zerlegt. Die Säure krystallisirt aus Eisessig in farblosen Prismen, die bei 246 bis 248° unter Zersetzung schmelzen. Das Amidophenol krystallisirt aus verdünnter Essigsäure oder Alkohol in feinen, schwach röthlich gefärbten Nadeln, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen. *o-Kresolphtaleinoxim* wurde in eigelben Flocken erhalten. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es in *Methyl-p-oxybenzoylbenzoesäure*, die aus Wasser oder Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 230° unter Zersetzung krystallisirt, und *p-Amido-o-kresol*. Der leichten Zersetzlichkeit wegen wurde letzteres nicht isolirt, sondern in Form seines alkaliunlöslichen *Dibenzoylderivats* abgeschieden, indem die von der Säure abfiltrirte, schwefelsaure Lösung mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt wurde. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in weißen, verfilzten Nadeln, die in Alkohol und Aether schwer löslich sind und bei 194° schmelzen. K.

O. Fischer und E. Hepp. Ueber Fluoresceinimid<sup>1)</sup>. — Beim Erhitzen von 1 Thl. Fluorescein mit 4 Thln. Anilin und 2 Thln. Anilinchlorhydrat erhält man das *Anilid* des *Fluoresceins*, das aus verdünntem Alkohol in wasserhellen Blättchen krystallisirt. Beim Erwärmen über 200° färbt es sich roth und giebt ein röthliches Sublimat. Das Anilid löst sich in Wasser nicht, dagegen leicht in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist farblos, zeigt aber grüne Fluorescenz. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelblich gefärbt und zeigt schwach grüne Fluorescenz. Kochende verdünnte Alkalien und Säuren bewirken keine Veränderung. Dagegen tritt beim längeren Erhitzen der alkoholischen Lösung mit 40proc. Schwefelsäure Spaltung in Fluorescein und Anilin ein. Der *Dimethyläther* krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 207 bis 208°, die in Alkali unlöslich sind. K.

R. Albert. Phenolphtaleinanilid und Orcinphtaleinanilid<sup>2)</sup>. — Beide Anilide sind sehr beständig, farblos und lösen sich in Alkalien farblos auf. *Phenolphtaleinanilid*,



<sup>1)</sup> Ber. 26, 2236—2238. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 3077—3079.

wird erhalten, wenn man 10 g Phenolphtalein mit 40 g Anilin und 20 g Anilinchlorhydrat sechs Stunden erhitzt. Das Anilid krystallisirt aus mäsig verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 279°. Es löst sich leicht in absolutem Alkohol und färbt concentrirte Schwefelsäure röthlich. Die farblose, alkalische Lösung erleidet beim Kochen mit Alkalien keine Spaltung in Phenolphtalein. Dagegen bewirkt 40 proc. Schwefelsäure, aber erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 160 bis 170° unter Druck, Zersetzung in Phenolphtalein und Anilin. Durch Behandlung des Anilids mit Jodmethyl und Methylalkohol in Gegenwart von Alkali entsteht ein *Dimethyläther*, der auf Zusatz von Wasser ausfällt. Schmelzp. 192°. Weder Alkalien noch Säuren vermögen den Aether beim Kochen zu zersetzen. *Orcinphtaleinanilid*, das analog dem Phenolphtaleinanilid hergestellt wird, krystallisirt aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln, löst sich in Alkalien farblos, in concentrirter Schwefelsäure dagegen gelbroth auf. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Der *Dimethyläther* krystallisirt aus Holzgeist in feinen, farblosen Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen. K.

John A. Hall. The nitroderivatives of Phenolphtalein<sup>1)</sup>. — Ein reines Dinitroderivat konnte nicht aus schwefelsaurer, sondern nur aus essigsaurer Lösung von Phenolphtalein durch Einwirkung von 2 Mol. Salpetersäure für jedes Molekül Phenolphtalein unterhalb 10° erhalten werden. *Dinitrophenolphtalein*,  $C_{10}H_{12}O_3N_2$ , bildet gelbe Nadeln, die in Alkohol und Essigsäure ziemlich löslich sind und sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen. Von der thierischen Faser wird der Stoff nicht aufgenommen. Es schmilzt bei 196°. Durch Schwefelnatrium wird der Körper unter Bildung einer blauen, sehr beständigen Lösung reducirt. Es gelang nicht, die Verbindung aus Phtalsäureanhydrid und o- oder p-Nitrophenol zu gewinnen. Bei Nitrirung von Phenolphtalein in der fünffachen Menge Schwefelsäure zuerst mit 2 Mol. Salpetersäure und darauf mit noch 2 Mol. und Eingießen des Productes in Wasser entsteht *Tetranitrophenolphtalein*,  $C_{10}H_{10}O_{12}N_4$ . Der Körper bildet hellgelbe Krystalle vom Schmelzp. 244 bis 245° und ist in Alkalien leicht löslich. Die neutrale Lösung wird durch Salze der Schwermetalle gefällt. Das Natriumsalz ist ein gelber Farbstoff, der unter dem Namen *Aurotin* in den Handel kommt. Durch Reduction in alkalischer Lösung entsteht eine unbeständige blaue Lösung. Phenolphtaleinsulfosäure giebt bei Behandlung

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 93—94.

mit 2 Mol. Salpetersäure eine lösliche Nitrosulfonsäure, bei Behandlung mit 4 Mol. dagegen das in Wasser unlösliche Tetranitrophenolphthalein.

*Bdl.*

E. Castellaneta. Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf p-Amidophenol und dessen Aether. I. Einwirkung auf das Chlorhydrat des Methyläthers (p-Anisidin),  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$ . — Beim Erwärmen gleicher Moleküle von Phtalsäureanhydrid und p-Anisidin im Schwefelsäure- und Sandbade entsteht p-Methoxyphenylphthalimid,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ , das auch beim Erwärmen eines äquimolekularen Gemisches von Phtalsäure mit Acetyl-p-anisidin (Methacetin) erhalten wird. Aus Essigsäure krystallisirt das *Methoxyphenylphthalimid* in Nadeln, die theils weiß, theils gelb sind, und die bei 100° vollständig gelb werden. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden ganz weiße, seidenglänzende Krystalle gewonnen. Beide Varietäten schmelzen bei 160°, sind wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether. — Beim Erwärmen gleicher Moleküle von Phtalsäureanhydrid mit dem Chlorhydrat des p-Amidophenetols,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OC}_2\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$ , bezw. von Phtalsäure mit Phenacetin bildet sich in ganz analoger Weise das *p-Aethoxyphenylphthalimid*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . Aus Essigsäure krystallisirt es in gelben, glänzenden Nadeln, die bei 204° schmelzen und unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Essigsäure sind. — Beide Imide geben beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge die Kalisalze der entsprechenden Phthalaminsäuren. Die *p-Methoxyphenylphthalaminsäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{COOH}$ , bildet, wie das entsprechende Imid, je nach den Umständen weiße und gelbe Krystalle, die bei 149 bis 150° schmelzen und unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure sind. Die *p-Aethoxyphenylphthalaminsäure* bildet blafgelbe Krystalle vom Schmelzp. 204°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure. Auch Nitroverbindungen der Phthalimide lassen sich darstellen. *Rh.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung rother Farbstoffe von saurem Charakter aus der Gruppe des m-Amidophenolphthaleins<sup>1)</sup>. — Rhodamin wird beim Erwärmen mit freien Alkalien oder alkalisch wirkenden Substanzen, wie Natriumacetat, Natriumcarbonat, Natriumphosphat mit oder ohne Zusatz von Chlor-

<sup>1)</sup> L'Orosi 16, 289—298; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 26—27. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 117; D. R.-P. Nr. 65 195.

calcium oder Chlorzink in Farbstoffe umgewandelt, die nach ihrer chemischen Natur zwischen dem Rhodamin und dem Fluorescein stehen. Z. B. wird mit Chlorcalcium und Natriumacetat auf 220 bis 240° erhitzt, hierauf die erkaltete Schmelze mit verdünnter Salzsäure extrahirt zur Entfernung von unverändertem Rhodamin. dann der Rückstand in verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrirten Lösung der Farbstoff durch Salzsäure gefällt. Die Farbstoffe haben saure Eigenschaften, verbinden sich auf der Faser mit Beizen und lösen sich sowohl in Alkohol und Essigsäure als auch in freien und kohlensauren Alkalien. Die Lösungen fluoresciren. K.

A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim i. H. Verfahren zur Ueberführung von Rhodaminfarbstoffen in gelbere Farbstoffe durch Oxydationsmittel<sup>1)</sup>. — Die als Phtaleine, Succineine, Benzoine und Pyronine des Dialkyl-m-amidophenols bekannten Farbstoffe werden durch Oxydation mit Permanganat oder Superoxyden in Farbstoffe von gelberer Nüance verwandelt. Die Farbstoffe sind in ihren chemischen Eigenschaften den aus Monoalkyl-m-amidophenolen dargestellten ähnlich und finden Verwendung zum Färben gebeizter und ungebeizter Baumwolle und Seide. K.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. Verfahren zur Ueberführung tetraalkylierter Rhodamine in höher alkylirte Farbstoffe<sup>2)</sup>. — Durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Farbbasen der als Rhodamine bekannten m-Amidophenolphtaleine entstehen neue Farbstoffe, die als *Anisoline* bezeichnet werden. Zur Darstellung werden die Rhodaminbasen in alkoholischer Lösung mit Methyl-, Aethyl-, Isoamyl-, Benzyl-, Methylen- und Aethylenchlorid bezw. den entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen unter Druck über 100° erhitzt. Im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial zeigen diese Farbstoffe einen blauerer Farbenton, stärker basischen Charakter und gröfsere Affinität zur Faser. Sie färben ungebeizte Baumwolle. Die Anisoline können entweder als Ammoniumverbindungen oder als Ester der betreffenden Phtaleine aufgefaßt werden. K.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphtaleins<sup>3)</sup>. — Die monoalkylieren Derivate des o-Amido-p-kresols werden mit Phtalsäureanhydrid nach dem Verfahren des Hauptpatentes Nr. 44 002<sup>4)</sup> condensirt. Die Kresol-

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 119; D. R.-P. Nr. 65282. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 261; D. R.-P. Nr. 66238. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 659; D. R.-P. Nr. 69074. — <sup>4)</sup> Ber. 21, 682.

derivate erhält man durch Sulfuriren von Monomethyl- bzw. äthyl-o-toluidin und Verschmelzen der entstandenen p-Sulfosäuren mit Kali. Die auf diese Weise dargestellte Methylverbindung schmilzt bei 108° und die Aethylverbindung bei 87°. Die Herstellung der Farbstoffe erfolgt nach dem in der Patentschrift Nr. 48731<sup>1)</sup> angegebenen Verfahren. Die Producte gleichen in ihren Eigenschaften den symmetrischen Dialkylrhodaminen des Patentes Nr. 48731. K.

R. Meyer. Ueber einige Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen<sup>2)</sup>. — R. Meyer wies nach, daß die früher von ihm<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf  $\beta$ -Naphtol gewonnene, in kleinen, farblosen, bei 115 bis 117° schmelzenden Blättchen krystallisirende, und in concentrirter Schwefelsäure sich mit gelbrother Fluorescenz lösende Verbindung, welche er als das Fluoran des  $\beta$ -Naphtols,  $C_{28}H_{16}O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , angesprochen hatte, in Wirklichkeit ein Gemisch des Phtalsäureäthers des  $\beta$ -Naphtols mit dem  $\beta$ -Naphtofluoran ist. Dieses  $\beta$ -Naphtofluoran,  $CO(-C_6H_4-, -O-)C(-C_{10}H_6-, -C_{10}H_6-)O = C_{28}H_{16}O_3$ , wurde aus der ursprünglich dafür gehaltenen Verbindung in der Weise abgeschieden, daß dieselbe mit alkoholischem Kali gekocht, nach dem Abfiltriren des sich dabei abscheidenden phtalsäuren Kaliums die Lösung mit Salzsäure übersättigt und der hierbei entstehende Niederschlag mit Natronlauge behandelt wurde, wobei das  $\beta$ -Naphtofluoran ungelöst zurückbleibt. Dasselbe schmilzt annähernd bei etwa 290° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit sehr starker rothgelber Fluorescenz. Das mit diesem isomere, schon 1871 von Grabowski durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit  $\alpha$ -Naphtol dargestellte  $\alpha$ -Naphtofluoran,  $C_{28}H_{16}O_3$ , krystallisirt aus Xylol in farblosen, glänzenden Blättchen oder breiten Nadeln, schmilzt bei 300° und löst sich fast ohne Fluorescenz mit gelbrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure, aus welcher Lösung nach dem Erhitzen und Eingießen in Wasser ein dunkelrother Körper ausfällt. Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid (4 g) auf durch Behandeln von krystallisirtem  $\psi$ -Cumidin mit salpetriger Säure gewonnenes  $\psi$ -Cumenol (5,4 g),  $C_6H_2(-CH_3, -CH_3, -CH_3)OH$ , vom Schmelzp. 67°, wurde keine [1]      [3]      [4]      [5] Spur eines Fluorans, sondern nur Phtalsäure- $\psi$ -Cumenoläther,  $C_6H_4(COOC_9H_{11})_2$ , in großen, glänzenden, bei 118 bis 119°

<sup>1)</sup> Ber. 23, 788. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 204—210. — <sup>3)</sup> Ber. 24, 1414; JB. f. 1891, S. 1995 ff.

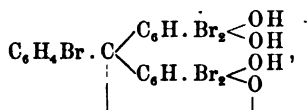


schmelzenden Nadeln erhalten. Bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf p-Kresol bildet sich *p-Kresolfluoran* nur in sehr geringer Menge. In der Hauptsache wird auch hier *Phtalsäure-p-Kresoläther*,  $C_6H_4(COOC_7H_7)_2$ , erhalten, welcher aus Eisessig in großen, farblosen, glänzenden, bei 83 bis 84° schmelzenden Prismen krystallisirt. Nach Untersuchung von J. Kloos bilden die Krystalle dünne, schmale Tafeln des monosymmetrischen Systems, welche bis zu 13 mm Kantenlänge messen. Das vorherrschende Flächenpaar wird von Säulenflächen und am Ende von einem schief aufgesetzten, pyramidalen Flächenpaar begrenzt. Das andere Ende ist stets abgebrochen. Der Prismenwinkel wurde zu 110° 11' bestimmt. Die Neigung der Pyramidenpolkante zur Säulenkante beträgt etwa 66°. Die optische Axenebene liegt senkrecht zum vorherrschenden Flächenpaar. *Wt.*

G. Cohn, Condensationsproducte einbasischer Säuren mit Resorcin<sup>1)</sup>. — Die Resultate dieser Untersuchung sind in folgenden Thesen zusammengefasst: 1. Die einbasischen Säuren condensiren sich mit Resorcin unter gewissen Bedingungen zu „Fluoresceinen“. 2. Der Charakter dieser Farbstoffe ist im Allgemeinen von der Natur der Säure unabhängig, insofern als alle Körper, was Farbe, Fluorescenz, Spectrum, Löslichkeitsverhältnisse und Derivate angeht, einander sehr ähnlich sind. 3. Insbesondere geben alle äußerst gleichartige Tetrabromsubstitutionsproducte, „Eosine“, deren Brom in den Resorcinkernen enthalten ist. 4. Der Einfluss der Säure äußert sich darin, daß a) aliphatische Fluoresceine eine geringere Verwandtschaft zur animalischen Faser zeigen als aromatische, und daß b) complicirtere Säuren die Möglichkeit geben, höher halogenisirte, röthere Derivate zu erhalten. 5. Aus Benzoësäure und Benzotrichlorid erhält man mit Resorcin und Chlorzink denselben Farbstoff, aus Benzaldehyd und Resorcin ein von dem Benzein verschiedenes Product. Verfasser hat hier den Ausdruck „Fluorescein“, der seither nur für die Condensationsproducte des Resorcins mit zweibasischen Säuren benutzt wurde, auch für die mit einbasischen Säuren angewendet. A. *Resorcinbenzein und seine Derivate*. a) Resorcinbenzein, das Verfasser durch Schmelzen von Benzoësäure, Resorcin und Zinkchlorid dargestellt hat, ist identisch mit dem von Döbner aus Benzotrichlorid und Resorcin erhaltenen Präparat. b) Bromderivate desselben. Für die Bromirung löst man das Resorcinbenzein in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Brom-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 48, 384—410; Ber. 26, 2064—2068.

wasserstoffsäure. Unter Verwendung von 2 Mol. Brom erhält man das *Dibromresorcinbenzein*, welches beim Erhitzen auf 250° noch unverändert bleibt, Seide röthlichgelb und Wolle rosa mit schwacher Fluorescenz färbt. Das *Tetrabromresorcinbenzein* krystallisirt sowohl in braunen, blauschillernden Nadeln als auch in braunen, metallisch grüglänzenden, rhombischen Blättchen und färbt Seide rosa mit gelber Fluorescenz, Wolle gelbroth. Kocht man dieses Eosin in Eisessiglösung mit einem geringen Ueberschuß an Brom, bis klare Lösung eingetreten ist, so scheiden sich beim Erkalten lange, braune Nadeln des *Pentabromresorcinbenzeins*,



aus. Die Substanz vermag Seide rosenroth, aber ohne Fluorescenz, zu färben. Von den verschiedenen Producten, die beim Nitriren des Resorcinbenzeins mit rauchender Salpetersäure entstehen, ist bisher nur das *Dinitroderivat* isolirt worden. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in rothgelb bis braun gefärbten, büschelförmig gruppirten, spröden Nadeln, die bei 250° noch nicht schmelzen und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Es färbt Seide und Wolle orangegelb. B. *Resorcinphenylacetein* entsteht durch Zusammenschmelzen von Phenylessigsäure, Resorcin und Chlorzink bei einer Temperatur von 170 bis 180° und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol-Eisessig kleine, braune Krystallblättchen mit grünem Oberflächenschimmer, Schmelzp. 266 bis 268°. Es zeigt, wie das Resorcinphtalein, in alkalischer verdünnter Lösung eine intensive, leuchtend grüne Fluorescenz und färbt Seide wie Wolle orangegelb. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid werden zwei Acetylgruppen aufgenommen unter Bildung eines *Acetylfluoresceins*, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig in weissen, seidenglänzenden, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln erhalten wird. Schmelzp. 150°. Wie mit Resorcin läßt sich die Phenylessigsäure auch mit Orcin, Brenzcatechin, Hydrochinon, Phloroglucin etc. condensiren. Das *Tetrabromid* des Resorcinphenylaceteins bildet ein gelbes, fein krystallinisches Pulver. Schmelzp. 236°. Es färbt Seide gelbroth bis rosa mit gelber Fluorescenz und Wolle rosa. Die Alkalisalze sind zum Unterschiede derjenigen des Tetrabromresorcinphtaleins in Wasser sehr wenig löslich. Das *Tetrabromid* des *Resorcinhydrocinnamyleins* verhält sich ähnlich den, analogen Derivaten des Benzeins und

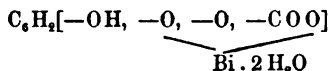
Phenylaceteins. Das *Pentabromresorcinphenylacetein* entsteht sowohl aus dem Tetrabromid als aus dem Fluorescein beim Kochen mit Brom und Eisessig. Es krystallisirt aus Eisessig in langen, rothen, meist fächerförmig gruppirten Nadeln, die bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Seide wird rothviolett gefärbt, aber ohne Fluorescenz. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf den Farbstoff in der Kälte wird ein Theil des Halogens gegen die Nitrogruppe ausgetauscht. *Tetranitroresorcinphenylacetein* bildet ein gelbes, undeutlich krystallinisches Pulver, das sich in Alkalien mit brauner Farbe löst. Zur Darstellung nitrirter Fluoresceine kann man auch von nitrirten Säuren ausgehen, die sich sogar noch leichter mit Resorcin condensiren lassen. Wie die Phenyllessigsäure wurden noch Mandelsäure, p-Tolylessigsäure,  $\alpha$ -Phenylpropionsäure, Hydrozimmtsäure mit Resorcin zu den entsprechenden Fluoresceinen condensirt, die aber nicht von besonderem Interesse sind. C. *Resorcincinnamylein* wird erhalten durch Condensation von Zimmtsäure mit Resorcin. Die Reinigung desselben ist dadurch sehr erschwert, daß es nicht gut in krystallisirte Form gebracht werden kann. Verfasser läßt es unentschieden, ob der Körper der Classe der Fluoresceine anzugliedern ist. Das Resorcincinnamylein ist im Allgemeinen leichter löslich als die Fluoresceine, so z. B. in Eisessig. In Alkohol löst es sich im Gegensatz zu den Fluoresceinen mit rother Farbe ohne Fluorescenz. Ebenso zeigt die ammoniakalische Lösung keine Fluorescenz. Dagegen tritt letztere mit großer Intensität auf beim Eintragen des Cinnamyleins in concentrirter Schwefelsäure, was mehr dem Verhalten der Xanthone oder des Diphenylenmethanoxides entspricht. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zur Lösung des Cinnamyleins in Eisessig fällt in Form eines braunen Krystallpulvers das *Resorcincinnamyleinchlorhydrat* aus. Stärkere Säuren vermögen der Verbindung die Salzsäure zu entziehen unter Bildung der entsprechenden Salze. Alkali zersetzt das Chlorhydrat unter Abscheidung des Cinnamyleins. Das Chlorhydrat kann deshalb besonders zur Reinigung des Cinnamyleins benutzt werden. Bei 200° bleibt es unverändert, bei höherer Temperatur bräunt es sich, ohne zu schmelzen. Durch Bromiren des Cinnamyleins gefängt man zu dem *Hexabromresorcincinnamylein*. Es bildet ein braunes, krystallinisches Pulver, das beim Trocknen metallisch grün wird und sich in Eisessig nur spurenweise, in Alkohol leichter löst. Säuren fällen aus der alkalischen Lösung die Verbindung als violettes Pulver. Beim Erhitzen entweicht Bromwasserstoff. Die alkalisch-alkoholische Lösung ist blauröth,

verdünnt blauviolett und zeigt keine Fluorescenz. Die o-, m- und p-Nitro-, sowie die o-Oxyzimmtsäure und die Furfuracrylsäure geben ähnliche Farbstoffe. K.

### Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

C. Böttinger. Zur Kenntniss der Lagsäure<sup>1)</sup>. — Die unter den Oxydationsproducten der *Gallussäure* aufgefundenene *Lagsäure* bildet einen zähen, schwach gelben Syrup; das Bleisalz ist gelblich-weiß krystallinisch, nach der Formel  $(C_4H_3O_5)_2Pb$  zusammengesetzt. Die Verbindungen der Lagsäure mit Anilin und Dimethylanilin sind zähe Massen, dagegen wird der Phenylhydrazinabkömmling als gelbe krystallinische Substanz erhalten, dieselbe liefert die Bleiverbindung  $(C_{10}H_7N_2O_2)_2Pb$ . Durch Erhitzen mit Brom wird die Lagsäure gespalten, es entsteht Kohlensäure, Bromoform und andere bromhaltige Kohlenwasserstoffe. Durch partielles Fällen einer ätherischen Lösung der Lagsäure mit Petroläther werden farblose, bei 178° schmelzende Krystalle erhalten, dieselben repräsentiren eine Säure, welche sich der Lagsäure sehr ähnlich verhält, mit derselben aber nicht identisch ist. Ld.

Causse<sup>2)</sup> wies nach, dafs das zuerst von B. Fischer dargestellte *Wismuthsubgallat* (*Dermatol*) gemäß der Formel



constituirt sein muß, wonach das Wismuth also an zwei Phenolhydroxyle und die Carboxylgruppe der Gallussäure gebunden ist, wodurch es auch seine citronengelbe Farbe erhält. Verfasser erhält das Wismuthsubgallat auf folgende Weise im krystallisirten Zustande: 200 g Wismuthsubnitrat wurden in Salpetersäure gelöst, diese Lösung mit 500 ccm einer gesättigten Kaliumnitratlösung versetzt, die freie Säure mit Wismuthsubnitrat neutralisirt und die neutrale Lösung mit 100 ccm Essigsäure versetzt. Ferner wurden 125 g Gallussäure in möglichst siedendem Wasser gelöst, diese Lösung mit der Wismuthsubnitratlösung unter Zusatz von so viel Essigsäure vermischt, dafs kein Niederschlag entsteht, und dieses Gemisch in das 15- bis 20fache Volum Wasser schnell eingetragen. Nach kurzer Zeit schlägt sich das Wismuthsubgallat

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2327—2329. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 704.

in Form kleiner, citronengelber, in Wasser unlöslicher, in den starken Mineralsäuren löslicher, am Licht und an der Luft sich sehr wenig verändernder Krystalle nieder. Auch Pyrogallussäure giebt beim Behandeln einer essigsäuren Lösung von Wismuthoxyd mit einer ebenfalls essigsäuren Lösung von Pyrogallussäure eine *Wismuthverbindung* von der Formel  $C_6H_3O_3Bi$ , welche in kleinen, gelben Krystallen erscheint und dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Wismuthsubgallat. Dagegen wurde beim Behandeln einer essigsäuren Lösung von Triacetyl-gallussäure mit einer ebenfalls essigsäuren Lösung von Wismuthoxyd die *Wismuthverbindung*  $C_6H_2[-OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -COOBi(OH)_2]$  in Form eines weißen Niederschlages erhalten. Die gleiche *Verbindung* im wasserfreien Zustande,  $C_6H_2[-OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -COOBiO]$ , erhält man durch Lösen von Wismuthsubgallat in dem vier- bis fünffachen Gewicht von Essigsäureanhydrid in Form von farblosen Krystallen. Schliesslich wurde noch die Doppelverbindung, *Wismuth-Magnesiumgallat*,  $C_7H_2MgBiO_6$ , durch Versetzen einer essigsäuren Wismuthlösung mit einer Lösung mit Magnesiumcarbonat gesättigter Gallussäure als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, der aber viel weniger beständig ist, wie das Wismuthsubgallat und sich an der Luft und am Licht schnell grünlich färbt.

Wt.

Arnold Voswinkel. Zur Herstellung basischer organischer Wismuthsalze<sup>1)</sup>. — Verfasser hat basische Wismuthsalze dargestellt, indem er das Wismuthchlorid in Kochsalzlösung anwendet. So erhielt er durch Zufügen von Gallussäure zu der Wismuth-Kochsalzlösung und Kochen während einer Stunde das Salz  $C_6H_2 \begin{smallmatrix} (OH)_3 \\ \diagup \\ COOBi(OH)_2 \end{smallmatrix}$ . Um zu pyrogallussaurem Wismuth zu gelangen, läßt er beide Bestandtheile in Kochsalzlösung auf einander einwirken. Das so erhaltene Salz ist basisch und entspricht der Formel  $C_6H_3OH \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ BiOH \end{smallmatrix}$ .

Ldt.

Hugo Schiff<sup>2)</sup> wies in einer Notiz über Derivate der Triacetyl-gallussäure darauf hin, daß dieselben die Eigenschaft zeigen, mit Krystallessigsäure zu krystallisiren und dieselbe äußerst fest zu halten. So fand er<sup>3)</sup> seiner Zeit in Folge eines Gehalts an Krystallessigsäure den Schmelzpunkt des *Triacetyl-gallanilids* zu 101 bis 102° statt zu 161 bis 162° und ebenso fanden er und

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 809; nach Pharm. Zeitg. 38, 584. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 277, 206. — <sup>3)</sup> Daselbst 272, 234.

Pons<sup>1)</sup> aus gleichem Grunde den Schmelzpunkt des *Triacetyl-gallamids* nur zu 150°, während M. Marx<sup>2)</sup> ihn zu 163° bestimmte. Das ebenfalls von Marx beschriebene, bei 210° schmelzende *Tetracetyl-gallamid* ist wahrscheinlich das *Triacetyl-gallacetamid*,  $C_6H_5(-OC_2H_5O, -OC_2H_5O, -OC_2H_5O, -CONHC_6H_5O)$ . Merkwürdig ist, daß aus entwässertem Gallanilid dargestelltes Triacetyl-gallanilid viel mehr Krystallessigsäure enthaltende Substanz giebt, als das aus Krystallwasser enthaltendem Gallanilid gewonnene Product. Wt.

H. Schiff<sup>3)</sup> stellte das *Gallanilid*,  $C_6H_5(OH)_3CONHC_6H_5.H_2O$ , dar durch Suspendiren von Anilin (20 g) in Wasser (150 g), Sättigen mit Schwefligsäuregas und 12stündiges Erhitzen des mit Gallussäure (25 g) versetzten Reactionsproductes auf 90 bis 120°. Das so gewonnene *Gallanilid* enthält 1 Mol. Wasser, bildet glänzende, farblose Schuppen oder breite Nadeln, schmilzt bei 207° und löst sich fast nicht in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Mit Eisenchlorid giebt es eine grünblaue, auf Zusatz von Alkali in Violett übergehende Färbung. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid verwandelt es sich in *Triacetyl-gallanilid*,  $C_6H_5[-CONHC_6H_5, -(OC_2H_5O)_3]$ , welches in concentrisch gruppirten, bei 101 bis 102° schmelzenden, in Alkohol, Aether und Essigsäure sehr leicht, in heißem Wasser ziemlich leicht löslichen Nadelchen krystallisirt und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. *Gallussaures Anilin*,  $C_7H_6O_5.NH_2C_6H_5$ , entsteht beim Erhitzen von Gallussäure (10 Thln.) mit Anilin (6 Thln.) im Wasserbade und als Nebenproduct bei der Darstellung von Gallanilid aus Digallussäure<sup>4)</sup>. Es stellt meist grünlichgelb gefärbte, große Krystalle dar und schmilzt bei 168°, wobei es sich in seine Componenten spaltet. Wt.

P. Cazeneuve. Ueber die Bildung des Gallanilids, seines Triacetyl- und Tribenzoylderivates<sup>5)</sup>. — P. Cazeneuve wies darauf hin, daß die Gallussäure und das gallussaure Anilin eine gleich geringe Beständigkeit besitzen. Während die erstere beim Erhitzen mit Anilin im Ueberschuß bei der relativ niedrigen Temperatur von 110 bis 120° unter Kohlensäureverlust in Pyrogallol übergeht, verliert das gallussaure Anilin beim Erhitzen auf 105 bis 110° ebenfalls Kohlensäure, bevor es unter Wasserverlust in Gallanilid umgewandelt wird. Beim einstündigen Erhitzen von

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, S. 1479 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 1993 ff. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 26. — <sup>4)</sup> JB. f. 1882, S. 916; f. 1885, S. 1479 ff. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 116, 698—700.

Gallusgerbsäure mit einem Ueberschuß von Anilin auf ca. 150° erhält man nach der Gleichung:  $\text{COOH}(\text{OH})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{COC}_6\text{H}_5$ ,  $(\text{OH})_3 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3\text{CONHC}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  Gallanilid neben gallussaurem Anilin. Man behandelt die Masse mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser, und krystallisirt das Gallanilid einige Male aus wässrigem Alkohol um. Auf diese Weise erhält man das *Gallanilid*,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_3\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , in weissen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Blättchen. Im wasserfreien Zustande schmilzt es ohne Gasentwicklung (zum Unterschiede von dem gallussauren Anilin) gegen 205° und ist in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht, in Chloroform, Benzol und Ligroin nicht löslich. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. In Alkalien löst sich das Gallanilid unter theilweiser Veränderung. Beim einstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° zersetzt es sich in Gallussäure und Anilin. Durch 15 Minuten langes Kochen mit Essigsäureanhydrid im Ueberschuß wird es in das *Triacetylderivat* übergeführt, welches in kleinen, weissen, sehr leichten, bei 160 bis 161° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden, und beim Erhitzen über 200° sich zersetzenden Nadeln krystallisirt. Das durch mehrstündiges Erhitzen von Gallanilid (1 Mol.) mit Benzoylchlorid (4 Mol.) auf ca. 120° gewonnene *Tribenzoylderivat* bildet, aus Toluol krystallisirt, kleine, weisse, bei 181° schmelzende, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Nadeln. Zweifellos bilden sich dieses Triacetyl- und Tribenzoylderivat mit den drei Phenolhydroxylen der Gallussäure. Hiernach kann man also Gallanilid durch Behandeln sowohl von Digallussäureester als auch von Gallusgerbsäure mit Anilin nach einer der für die Bildung der Amide üblichen Methoden erhalten, und wird auch hierdurch die für die Gallusgerbsäure angenommene Constitution bestätigt. Wt

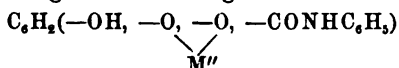
P. Cazeneuve<sup>1)</sup> stellte das Anilid der Gallussäure, sowie Aether und Salze desselben dar. Das *Anilid der Gallussäure*,  $\text{C}_6\text{H}_5(-\text{CONHC}_6\text{H}_5, -\text{OH}, -\text{OH}, -\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhielt er durch einstündiges Erhitzen von Tannin mit einem Ueberschuß von Anilin auf 150 bis 180° und Behandeln des rothbraunen Reactionproductes mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in bald tafelförmigen, bald nadelförmigen Krystallen, welche bei 100° 2 Mol. Krystallwasser verlieren. Es schmilzt gegen 205°, löst sich sehr schwer in kaltem, sehr leicht

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 847.

in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Chloroform, Benzol und Ligroin und seine wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Seine Lösung in verdünnten Alkalien absorbiert Sauerstoff aus der Luft, wobei es sich stark färbt und allmählich einen unlöslichen Niederschlag absetzt. Dagegen scheint das Gallanilid sich beim Kochen mit concentrirter Alkalilauge nicht merklich zu verändern. Beim einstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° wird es in Gallussäure und Anilin gespalten. Beim Erhitzen mit Eisessig im Ueberschufs verwandelt es sich in das *Triäcetylderivat*,  $C_6H_2[-CONHC_6H_5, -OC_2H_5O, OC_2H_5O, -OC_2H_5O]$ , welches kleine weiße, sehr leichte, bei 160 bis 161° schmelzende und beim Erhitzen über 200° sich zersetzende Nadeln bildet. Ebenso erhält man beim Erhitzen von Gallanilid mit Benzoylchlorid (4 Mol.) auf 120° *Tribenzoylgallanilid*,  $C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OC_7H_5O, -OC_7H_5O, -OC_7H_5O)$ , in kleinen, bei 181° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen, weißen Nadeln. Von Salzen des Gallanilids krystallisiren die Alkalisalze, das Ammonium-, Calcium- und Baryumsalz nicht. Mit Zinkacetat giebt das Gallanilid drei Verbindungen von den Formeln: I.  $C_6H_2[-CONHC_6H_5, -OH, -O-, -O-]Zn$ , II.  $[C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OH, -OH, -O-)]_2Zn$  und III.  $[C_6H_2(-CONHC_6H_5, -O-, -O-, -O-)]_2Zn_3$ . Mit Bleiacetat liefert Gallanilid die Verbindung  $C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OH, -O-, -O-)Pb$ . Quecksilber- und Kupferacetat geben mit Gallanilid keine Salze. Mit vielen Alkaloiden, besonders mit Strychnin und Chinin giebt das Gallanilid unlösliche Verbindungen. Aus Anilin krystallisirt es in hell bräunlichen, prismatischen Krystallen, welche gemäß der Formel  $C_6H_2(-CONHC_6H_5, -OH, -OH, -OH)$ . 2  $C_6H_5NH_2$ , 2 Mol. Anilin enthalten.

Wt.

P. Cazeneuve. Ueber Metallverbindungen des Gallanilids<sup>1)</sup>. — P. Cazeneuve fand, dass das *Gallanilid* mit den kaustischen Alkalien und Ammoniak keine krystallisirten Verbindungen bildet. Mit *Kalk-* und *Barytwasser* giebt Gallanilid weiße Niederschläge, welche sich in Folge von Oxydation sehr rasch bläuen. Diese Verbindungen sind gemäß der allgemeinen Formel

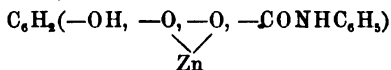


zusammengesetzt. Mit *Zinkacetat* giebt das Gallanilid drei verschiedene Salze. Beim Versetzen einer Lösung von Gallanilid

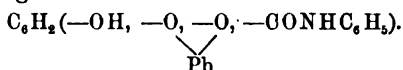
<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 47—50.



(3 Mol.) in siedendem Wasser mit Zinkacetat (1 Mol.) fällt das in Wasser unlösliche, in Alkohol etwas lösliche Salz



aus. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt das zweite Salz  $[\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CONHC}_6\text{H}_5, -\text{OH}, -\text{OH}, -\text{O})]_2\text{Zn}$  in schwach gelblich gefärbten, kleinen, in Wasser und Alkohol löslichen Blättchen aus. Das dritte Salz  $[\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CONHC}_6\text{H}_5, -\text{O}, -\text{O}, -\text{O})]_2\text{Zn}$  entsteht beim Behandeln von Gallanilid (2 Mol.) in ammoniakalischer Lösung mit Zinkacetat (3 Mol.). Mit *neutralem* und *basischem Bleiacetat* giebt das Gallanilid das Salz



Mit *Quecksilberacetat* giebt Gallanilid einen grünlich braunen Niederschlag; *Kupferacetat* wird durch dasselbe reducirt. Auch die *Alkaloide* geben mit Gallanilid Niederschläge, von denen das Chinin- und Strychninsalz z. B. unlösliche Verbindungen sind. Durch Krystallisiren von Gallanilid aus Anilin erhält man die *Anilinverbindung*,  $\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CONC}_6\text{H}_5, -\text{OH}, -\text{OH}, -\text{OH}) \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$ , welche bei 134° schmilzt und aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Aus Alkohol krystallisirt sie in schwach bräunlich gefärbten, zugespitzten Prismen. Wt.

P. Cazeneuve<sup>1)</sup> stellte *Wismuthgallanilid* dar durch Behandeln einer Lösung von 15 g krystallisirtem Wismuthnitrat in 30 g Essigsäure und 250 ccm Wasser mit einer Lösung von 5 g Gallanilid in 200 ccm siedendem Wasser. Es ist ein gelber, in Wasser und allen anderen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CONHC}_6\text{H}_5, -\text{O}, -\text{O}, -\text{O})\text{Bi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , welcher die beiden Moleküle Krystallwasser bei 120° verliert und in seinem Ansehen und Zusammensetzung dem Wismuthsubgallat völlig ähnelt. Wt.

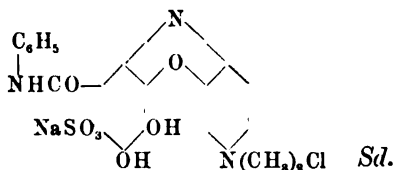
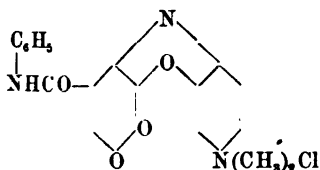
P. Cazeneuve. Recherches sur les homologues de la gallanilide; préparation de la galloparatoluide<sup>2)</sup>. — Bei den Versuchen, Homologe des Gallanilids darzustellen, hatte Verfasser nur negative Resultate aufser beim p-Toluidin. Letzteres liefert, mit Gallusgerbsäure auf 150° erhitzt, ein p-Toluid, weisse Blättchen vom Schmelzp. 211°, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem sehr leicht löslich sind. Es ist in chemischer Hinsicht dem Anilid ganz ähnlich, krystallisirt, wie dieses, mit 2 Mol.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 852. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 117, 633—635.

Wasser, zersetzt sich mit Salzsäure im Rohr bei 150° und liefert analoge Zink- und Bleisalze.

*Ldt.*

P. Cazeneuve. Ueber die Constitution des Gallusblau oder des Tanninindigos<sup>1)</sup>. — Der von Durand und Huguenin in den Handel gebrachte Farbstoff *Gallusblau* oder *Tanninindigo* (Bleu gallique ou indigo du tannin) entsteht durch Kochen gleicher Theile von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat und dem Condensationsproduct von Anilin mit Gallussäure<sup>2)</sup> in alkoholischer, wässriger oder essigsaurer Lösung. Aus Anilin umkrystallisirt, bildet der Farbstoff eine kupferglänzende Masse, welche sich in Wasser und Alkalien nicht, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe auflöst. Mit Alkohol und Disulfitlösung gekocht, geht der Farbstoff in eine *Sulfosäure* [Natriumsalz,  $C_{20}H_{17}N_2O_4Cl(SO_3Na)$ ] über. Auch mit Schwefelsäure behandelt, entsteht aus dem Farbstoff eine Sulfosäure, welche lösliche Salze bildet. Dem Farbstoff sowie dem Producte der Einwirkung von Disulfit auf denselben kommen folgende Formeln zu:

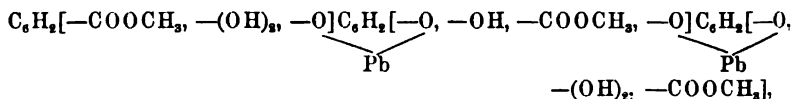


A. Biétrix<sup>3)</sup> berichtete über Monobromgallussäure und einige Derivate derselben. Er erhielt die *Monobromgallussäure*,  $C_6BrH(OH)_3COOH \cdot 3H_2O$ , indem er Gallussäure in geringem Ueberschuss auf eine Lösung von Brom in der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Chloroform langsam einwirken liefs. Sie krystallisirt aus verdünnter wässriger Lösung mit 3 Mol. Krystallwasser in glänzenden, schwach braun gefärbten, kleinen hexagonalen Tafeln. Das *Ammoniumsalz*,  $C_6BrH(OH)_3COONH_4$ , wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Monobromgallussäure und Ammoniumacetat als weißer Niederschlag erhalten. Es ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Benzol nicht löslich und schmilzt nicht ohne Zersetzung. Mit Barytwasser giebt seine Lösung eine orangegelbe, sofort in Grün übergehende Färbung. Das durch Behandeln von Monobromgallussäure mit Bleiacetat gewonnene *Bleisalz*,  $[C_6BrH(OH)_3COO]_2Pb$ , ist ein weißer, bald grün und

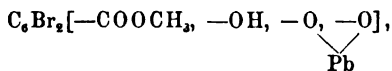
<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 884—887. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 698. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 241.

schliesslich schmutzig grau werdender, sehr leicht veränderlicher, nicht unzersetzt schmelzender, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag. *Triacetylmonobromgallussäure*,  $C_6BrH(OC_2H_3O)_3COOH$ , endlich wurde durch Kochen von Monobromgallussäure (20 g) mit Acetylchlorid (30 g) bis zur völligen Lösung der Säure als gelbbraune, in kaltem Wasser unlösliche, in siedendem Wasser schmelzende, in Alkohol und Aether lösliche, bei 95 bis 96° schmelzende Masse erhalten. *Wt.*

A. Biéatrix<sup>1)</sup> beschrieb einige Derivate des Gallussäure-Methyläthers und des Dibromgallussäure-Methyläthers. Die *Wismuthverbindung des Gallussäure-Methyläthers*,  $C_6H_2[-COOCH_3, -OBi(OH)_2, -(OH)_2]$ , entsteht aus 1 Mol. Gallussäure-Methyläther und 1 Mol. Wismuthoxydhydrat unter Austritt von 1 Mol. Wasser. Sie wird beim Versetzen einer Lösung von 15 g Wismuthnitrat in 250 g Wasser unter Zusatz von 30 g Essigsäure mit einer Lösung von 7 g Gallussäure-Methyläther in 200 g Wasser als hellgelbes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, nicht unzersetzt schmelzendes Pulver erhalten. Die bei dem Behandeln von Gallussäure-Methyläther mit Bleiacetat entstehende *Bleiverbindung des Gallussäure-Methyläthers*,



ist ein weißer, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher, beim Erhitzen schwarz werdender Niederschlag. Die *Bleiverbindung des Dibromgallussäure-Methyläthers*,



wird beim Vermischen der wässrigen Lösungen von Dibromgallussäure-Methyläther und Bleiacetat als grünlichblauer, beim Stehen an der Luft grün werdender, in allen neutralen Lösungsmitteln unlöslicher, unter Zersetzung schmelzender Niederschlag gewonnen. Der durch Erhitzen von Dibromgallussäure-Methyläther (50 g) mit Acetylchlorid (75 g) dargestellte *Triacetyldibromgallussäure-Methyläther*,  $C_6Br_2(-OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -OC_2H_3O, -COOCH_3)$ , ist ein weißer, bei 150° schmelzender, in siedendem Alkohol löslicher, in Wasser unlöslicher Körper. *Wt.*

A. Biéatrix<sup>2)</sup> stellte Triacetyl- und Tribenzoyldibromgallussäure dar, und zwar erhielt er die *Triacetyldibromgallussäure*.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 692. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 115.

$C_6Br_2(OC_2H_5O)_3COOH$ , durch einstündiges Kochen von Dibromgallussäure mit Acetylchlorid in grossem Ueberschufs. Dieselbe stellt einen weissen, amorphen, bei 94 bis 95° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Körper dar und giebt mit Kalk- und Barytwasser eine rothe Färbung. Die durch mehrstündiges Kochen von Dibromgallussäure mit Benzoylchlorid im Ueberschufs gewonnene *Tribenzoyldibromgallussäure*,  $C_6Br_2(OC_7H_5O)_3COOH$ , stellt ein weisses, amorphes, bei 95 bis 96° schmelzendes, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol unlösliches Pulver dar und giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. *Wt.*

Paul Sisley. Sur la préparation du tannin pur et le dosage du tannin<sup>1)</sup>. — Zur Untersuchung über die Genauigkeit der einzelnen Tanninbestimmungsmethoden hat Verfasser zur Controle erst reines Tannin dargestellt. Zu diesem Zwecke hat er sich folgender Methode bedient. Während Aether einer verdünnten Gerbstofflösung hauptsächlich Verunreinigungen entzieht, nimmt er aus einer concentrirten Lösung fast nur Tannin auf. Hierbei bilden sich drei Schichten, eine obere ätherische, die fast kein Tannin, sondern Farbstoffe und Gallussäure enthält, eine wässerige, die noch die Reste des Gerbstoffs enthält, und eine untere dicke Flüssigkeit, welche immer fast genau dieselbe Zusammensetzung hat, nämlich 49 Thle. Tannin, 38 Thle. Aether und 13 Thle. Wasser. Es scheint, als ob eine feste Verbindung entstehe, da sich diese untere Schicht unter starker Erwärmung bildet. Diese Flüssigkeit ist nicht mischbar mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, löslich jedoch in Alkohol, Chloroform, Aceton. Durch genügenden Zusatz von Wasser wird Zersetzung herbeigeführt, Aether fällt jedoch daraus wieder die ursprüngliche dicke Flüssigkeit. Geht man von möglichst reinem Rohmaterial aus, behandelt dasselbe in der angedeuteten Weise mehrmals und entzieht schliesslich der dicken Flüssigkeit durch Eindampfen Aether und Wasser, so gelangt man zu einem sehr reinen, weissen Tannin, dessen selbst sehr concentrirte Lösungen ungefärbt und klar sind, das keine Glucoside enthält und vom Hautpulver ohne Rückstand aufgenommen wird. Mit dieser Substanz hat Verfasser die verschiedenen Bestimmungsmethoden einer Controle unterzogen, wobei er alle mangelhaft fand, da sie auch Verunreinigungen mit fällen. Die Methode Löwenthal-Neubauer (Titriren mit Permanganat bei Gegenwart von Indigocarmin) ist nur genau, wenn es sich um reinen Gerbstoff handelt

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 755—772.

Sehr vortheilhaft wird jedoch diese Methode, wenn man das Tannin erst von seinen Begleitern befreit, indem man es durch ammoniakalisches Zinkacetat fällt und dann erst mit Permanganat titirt. Auf diese Weise gelangt man immer zu genau richtigen Zahlen. Die Acetatlösung stellt man sich dar aus Zinkoxyd (40 g), Eisessig (65 ccm) und Wasser (50 ccm), nach dem Lösen füllt man mit concentrirtem Ammoniak auf 500 ccm auf. Die Bestimmung geschieht wie folgt: Aus einer abgemessenen Menge der zu untersuchenden Lösung fällt man das Tannin mit einigen Cubikcentimetern Acetatlösung aus, filtrirt, wäscht auf dem Filter rasch mit etwas Ammoniakwasser, spült dann den Niederschlag mit schwach angesäuertem Wasser in eine Porcellanschale, füllt mit Wasser bis zum Liter auf und titirt mit Permanganat. Dies ist die einzige Methode, die genaue Resultate, auch bei Gegenwart von Verunreinigungen, liefert. Alle Controlen wurden so ausgeführt, daß zuerst eine reine Tanninlösung, dann eine Gallussäure- und schließlich eine solche Lösung angewandt wurde, die beide Stoffe in gleichen Mengen enthielt. Auch bei stark verunreinigtem Tannin wurden mit der beschriebenen Methode genaue Zahlen erhalten. Ldt.

St. v. Kostanecki und C. Weber<sup>1)</sup> stellten einige Oxy- $\beta$ -Phenylcumarine dar. Sie erhielten das  $\beta$ -Phenyldaphnetin,  $C_{15}H_{10}O_4 \cdot H_2O$ , durch Behandeln eines Gemisches von Benzoylessigäther und Pyrogallol mit concentrirter Schwefelsäure, in langen, glänzenden, einen Stich ins Gelbliche besitzenden, in Alkohol sehr leicht, in siedendem Wasser mit gelber Farbe etwas löslichen, im wasserfreien Zustande bei 190 bis 192° schmelzenden Nadeln. In Alkalien ist das  $\beta$ -Phenyldaphnetin mit rother Farbe löslich, doch zersetzt sich die Lösung beim Stehen und Kochen. Die Lösung des  $\beta$ -Phenyldaphnetins giebt mit Barytwasser einen ziegelrothen, mit Bleizucker einen gelben Niederschlag, mit Eisenchlorid eine grüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung, und reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Thonerdebeize färbt das  $\beta$ -Phenyldaphnetin schön gelb an. Das durch Kochen des  $\beta$ -Phenyldaphnetins mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gewonnene *Diacetyl- $\beta$ -Phenyldaphnetin*,  $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in breiten, weißen, bei 133 bis 134° schmelzenden Nadeln. Das *m-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarin*,  $C_{15}H_{10}O_4$ , durch Condensation des Benzoylessigäthers mit Phloroglucin bei Gegenwart von Zink-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2906.

chlorid unter Zusatz von etwas Eisessig als Lösungsmittel bei Wasserbadtemperatur dargestellt, bildet selbst in siedendem Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht lösliche, bei 234 bis 235° schmelzende, farblose Nadeln. In Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe, die Lösungen fluoresciren aber nicht. Ammoniakalische Silberlösung reducirt es selbst in der Wärme nicht. Gegen Beizen verhält es sich indifferent. Das *Diacetyl-m-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarin*,  $C_{15}H_8O_2(OCOCH_3)_2$ , wird in weissen, prismatischen, bei 180 bis 181° schmelzenden Nadeln erhalten. Ebenso wie zur Darstellung des m-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarins läßt sich Zinkchlorid auch zur Condensation von Benzoylessigäther mit Orcin und zur Darstellung des  $\beta$ -Phenylumbelliferons und des  $\beta$ -Phenyldaphnetins mit Vortheil verwenden. *Wt.*

Rud. Wegscheider<sup>1)</sup> wies in einer Untersuchung über Opiansäure-Aethyläther darauf hin, daß man durch Behandeln von opiansaurem Silber mit Alkohol und Jodäthyl und durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Opiansäurechlorid ein und denselben *Opiansäure-Aethyläther*,  $C_{12}H_{14}O_5$ , erhält, welcher mit dem früher von ihm<sup>2)</sup> beschriebenen, bei 92° schmelzenden  $\phi$ -Opiansäure-Aethyläther nicht identisch, sondern isomer ist. Der hier gewonnene Opiansäure-Aethyläther krystallisirt in langen Nadeln, schmilzt bei 63,5 bis 64,5° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Essigäther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, dagegen schwer in Wasser. *Wt.*

F. v. Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Oxyvitinsäure<sup>3)</sup>. D.R.-P. Nr. 65 316 vom 22. April 1892. — Erhitzt man o-Kresolalkali oder -erdalkali im Kohlensäurestrom auf Temperaturen unter 160°, so entsteht o-Kresolmonocarbonsäure. Erhitzt man jedoch über 160° (bei 210 bis 220°), am besten unter Druck, so entsteht, der Temperatursteigerung entsprechend, immer mehr  $\alpha$ -Oxyvitinsäure,  $[C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)_2]$ . Die Säure schmilzt bei etwa 290° und soll zur Herstellung von Farbstoffen benutzt werden. *Sd.*

Herbert Meister<sup>4)</sup> stellte den *m-Oxyvitinsäure-Diäthyläther* einmal durch Erhitzen von m-Oxyvitinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure, und dann auch durch Erhitzen der m-Oxyvitinsäure mit alkoholischem Kali und Bromäthyl dar. Ferner gelang ihm seine Abscheidung direct aus dem bei der Einwirkung

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 14, 311; Wien. Akad. Ber. 102, IIb, 309. —

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 13, 263 u. 254 u. 710. — <sup>3)</sup> Ber. 26, Ref. 115. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 354.

von Chloroform auf Natriumacetessigäther erhaltenen Aethergemisch durch Destillation desselben mit Wasserdampf und directe Destillation des hier erhaltenen Aethers im luftverdünnten Raum. Der *m*-Oxyvitinsäure-Diäthyläther schmilzt bei 45°, siedet unter 465 mm Druck bei 288 bis 289°, und unter 110 mm Druck bei 242 bis 243°. Das durch Versetzen des Diäthyläthers in ätherischer Lösung mit Natriumäthylat gewonnene *Natriumsalz* desselben scheidet sich als dicker Krystallbrei ab. Das *Kaliumsalz* wird auf gleiche Weise erhalten und durch Kochen desselben mit Wasser der *m*-Oxyvitinsäure-Monoäthyläther in weissen, bei 176 bis 177° schmelzenden Nadeln gewonnen. Das *Silbersalz* desselben krystallisirt in feinen, weissen Nadeln. Wt.

### Säuren mit 6 und mehr Atomen Sauerstoff.

R. Loewenherz<sup>1)</sup> hat die Untersuchung der schon früher von ihm<sup>2)</sup> dargestellten *Diphenyltetracarbonsäure* fortgesetzt. Zur Darstellung dieser Verbindung wird o-Tolidin in Ditolyldicyanid und dieses, nach sorgfältiger Reinigung, in die Ditolyldicarbonsäure übergeführt, welche durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in die *Diphenyltetracarbonsäure* umgewandelt wird. Da dieselbe der gewöhnlichen Phtalsäure entspricht, so nennt Loewenherz sie „*Diphtalsäure*“. Von der gewöhnlichen Phtalsäure unterscheidet sich die Diphtalsäure dadurch, daß sie in Wasser bedeutend weniger löslich ist und beim Erhitzen auf 250° noch nicht schmilzt. Die Diphtalsäure ist in siedendem Wasser, woraus sie in farblosen Nadelchen krystallisirt, nur ziemlich schwer löslich, leichter in siedendem Alkohol, in Aether ist sie schwer löslich. Beim Schmelzen mit Resorcin geht sie direct in *Difluorescein* über, welches dem gewöhnlichen Fluorescein sehr ähnelt. Seine ammoniakalische Lösung zeigt dieselbe und ebenso starke Fluorescenz. Die Umwandlung des Difluoresceins in *Di-eosin* geschieht durch Erwärmen seiner Lösung in Eisessig mit der berechneten, ebenfalls mit Eisessig versetzten Menge Brom. Das in Lösung gegangene Di-eosin wird mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigt in seiner färbenden Wirkung auf Wolle nur geringen Unterschied von dem gewöhnlichen Eosin. Entsprechend dem aus Sulfanilsäure und Dimethylanilin dargestellten, auch Dimethylorange genannten Helianthin wurde ein

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2486. — <sup>2)</sup> JB. f. 1892, S. 1942 ff.; Ber. 25, 1032 u. 2795.

„Dihelianthin“ durch Diazotiren von Benzydindisulfosäure und Einwirkung dieser Lösung auf Dimethylanilin erhalten. Der so gewonnene Farbstoff ist ein ebenso empfindlicher, aber ein nicht empfindlicherer Indicator, als das gewöhnliche Dimethylorange, von dem er sich nicht merklich unterscheidet. Auch die dem Diäthylorange entsprechende, aus Benzydindisulfosäure und Diäthylanilin erhaltene Verbindung ähnelt jenem in jeder Beziehung.

Wt.

R. Loewy<sup>1)</sup> stellte im Anschluß an die Untersuchung von Goldschmiedt und Egger<sup>2)</sup> über Diphtalylverbindungen Derivate des *Tetramethoxydiphtalyls* dar. Er erhielt die *Tetramethoxydiphallactonsäure*,  $C_{20}H_{18}O_9$ , durch Behandeln von Tetramethoxydiphtalyl (3 g) in einer Wasserstoffatmosphäre mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (2 g) in Alkohol auf dem Wasserbade und Ausfällen nach dem Erkalten mit Salzsäure und Wasser in schönen, hellgelben, bei  $212^\circ$  zusammensinternden und bei  $284$  bis  $292^\circ$  schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform löslichen, in Wasser unlöslichen Krystallen. In Alkalien löst sich die Säure mit rothgelber Farbe und oxydirt sich die alkalische Lösung leicht an der Luft. Die ammoniakalische Lösung reducirt Silbernitrat. Das *Kupfersalz*,  $C_{40}H_{34}O_{18}Cu$ , ist ein grünlichblauer Niederschlag. *Tetramethoxyhydrodiphtalylactonsäure*,  $C_{20}H_{20}O_8$ , wurde durch Erwärmen von Tetramethoxydiphtalyl (2,7 g) mit Zink (6 g) und einer Lösung von Kaliumhydroxyd (5 g) in schneeweissen, bei  $186$  bis  $187^\circ$  schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslichen Krystallen gewonnen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit citronengelber Farbe, welche auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Smaragdgrün übergeht. Auf Zusatz von etwas mehr Salpetersäure färbt sich die Lösung intensiv roth. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss und rothem Phosphor wird die Tetramethoxyhydrodiphtalylactonsäure in die *Tetraoxydibenzyldicarbonsäure*,  $C_{16}H_{14}O_8$ , übergeführt, welche einen gelben, krystallinischen, an der Luft in Folge von Oxydation sich grünlich färbenden, bei  $300^\circ$  noch nicht schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Petroläther schwerer löslichen Körper darstellt. Die Säure reducirt Fehling'sche Lösung. Ihre wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen grün. Eisenchlorid bewirkt in

<sup>1)</sup> Wien. Akad. Ber. 102, II b, 116; Monatsh. Chem. 14, 131—145. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 1897 ff.

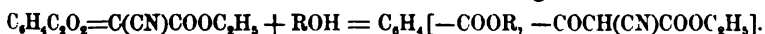


derselben eine kornblumenblaue Färbung, welche auf Zusatz einer Spur Soda in Schmutziggrün übergeht. Ammoniak, Aetzkalkalien und Alkalicarbonate färben die Säure smaragdgrün; beim Schütteln an der Luft nimmt die Lösung eine tief indigoblaue Farbe an. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit schön goldgelber Farbe, welche auf Zusatz von etwas Salpetersäure zuerst in Violett und dann in Roth übergeht. Das *Baryumsalz*,  $C_{16}H_{12}O_8Ba.H_2O$ , ist ein grünlichgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag. Das durch Behandeln von mit Chloroform verriebenem Tetramethoxydiphtalyl mit Brom im Ueberschuß dargestellte *Tetramethoxydiphtalylidibromid*,  $C_{20}H_{16}O_8Br_2$ , krystallisirt in schönen, citronengelben, seidenartigen, bei  $100^\circ$  sich zu zersetzen beginnenden, bei  $180^\circ$  sich dunkler färbenden, bei  $245^\circ$  erweichenden, bei  $260^\circ$  vollständig geschmolzenen, über  $300^\circ$  sublimirenden, in Chloroform, Alkohol und Benzol löslichen, in Aether und Petroläther nicht löslichen Nadelchen. In Natriumcarbonat löst es sich nicht, in Kalilauge löst es sich mit grünlicher Farbe, ebenso in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, welche Lösung im auffallenden Lichte tiefroth erscheint. Auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure färbt sich diese Lösung anfangs lichtblau, dann violett. Die Lösung des Körpers in Chloroform zeigt schön blaue Fluorescenz. *Tetramethoxydiphtalylimid*,  $C_{20}H_{17}NO_7$ , endlich wurde durch Erhitzen von Tetramethoxydiphtalylactonsäure mit concentrirtem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$  als citronengelber, krystallinischer Körper erhalten, welcher bei  $310^\circ$  noch nicht schmilzt, in Wasser, Alkohol, Aether und Petroläther unlöslich, in Chloroform löslich ist und sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer rothgelben, roth fluorescirenden Flüssigkeit löst, deren Farbe auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in ein intensives Violett übergeht. Diese Färbung bleibt hier bestehen, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt, während die Farbenerscheinungen der anderen hier beschriebenen Körper auf Zusatz von Wasser zu den schwefelsauren Lösungen sofort verschwinden. Wt.

P. Th. Müller<sup>1)</sup> hat seine Untersuchung<sup>2)</sup> über den *Phtalocyanessigäther* fortgesetzt und weist darauf hin, daß der von ihm früher (l. c.) durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumcyanessigäther gewonnene und als weißes, gegen  $175^\circ$  schmelzendes Pulver beschriebene Phtalocyanessigäther in Wirklichkeit ein Gemisch zweier stereoisomerer *Phtalocyanessigäther*,  $C_6H_4C_2O_2$ ,

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 760. — <sup>2)</sup> Daselbst 112, 1139.

$=C(-CN, -COOC_2H_5)$ , ist, von denen der eine bei 140 bis 141°, der andere bei 190 bis 192° schmilzt und welche durch fractionirte Krystallisation aus Benzol und Chloroform getrennt werden können. Abgesehen von dem verschiedenen Schmelzpunkte und der ziemlich schwachen Verschiedenheit in der Löslichkeit besitzen beide Aether die gleichen Eigenschaften. Durch Ammoniak werden sie in der Kälte in symmetrisches, bei 219° schmelzendes Phtalamid und dieses weiter unter Ammoniakabgabe in symmetrisches, bei 228° schmelzendes Phtalimid und durch Kochen mit Phenylhydrazin in Benzollösung in ein bei 149° schmelzendes Dihydrason übergeführt. Durch Lösen in Natriumcarbonat in der Kälte und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Phtalocyanessigäther in *o*-carboxylirten Benzoylcyanessigäther,  $C_6H_4[-COOH, -COCH(CN)COOC_2H_5]$ , verwandelt, welcher bei 121 bis 122° schmilzt und durch Kochen mit Wasser in Phtalsäure und Cyanessigäther zersetzt wird. Eine Reihe von Aethern dieser Verbindung erhält man direct aus dem Phtalocyanessigäther durch Behandeln mit Natriumalkoholat in einer Lösung des betreffenden Alkohols nach der Gleichung:



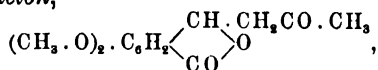
Der so dargestellte *Methyläther* schmilzt bei 64 bis 65°, sein *Silbersalz* ist weifs. Der *Aethyläther* ist flüssig, sein *Silbersalz* ist röthlich. Der *Propyläther* schmilzt bei 69 bis 70°, sein *Silbersalz* ist röthlich. Der *Benzyläther* schmilzt bei 74°. Ebenso wie der von Haller<sup>1)</sup> beschriebene Benzoylcyanessigäther bei der Zersetzung durch siedendes Wasser Cyanacetophenon giebt, so werden die hier beschriebenen Aether dadurch in *o*-carboxylirtes Cyanacetophenon,  $C_6H_4(-COOH, -COCH_2CN)$ , übergeführt, welches bei 136 bis 138° schmelzende, kleine Krystalle darstellt. Nach diesen Reactionen verhält sich das Gemisch der beiden stereoisomeren Phtalocyanessigäther einmal wie ein symmetrischer und wieder wie ein dissymmetrischer Körper. Die Darstellung und die Eigenschaften des bei der Einwirkung von 1 Mol. Phtalylchlorid auf 4 Mol. Natriumcyanessigäther sich bildenden *Phtalodicyanessigäthers* sollen später beschrieben werden. *Wt.*

Wilhelm Wislicenus<sup>2)</sup> berichtete über die *Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester*. Er<sup>3)</sup> hatte schon früher gemeinsam mit Jensen gefunden, dafs Benzaldehyd auf Oxalessigester ebenso leicht, aber in etwas anderer Weise, als wie auf

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, S. 1522. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2144. — <sup>3)</sup> JB. f. 1892, S. 1780 ff.; Ber. 25, 3448.

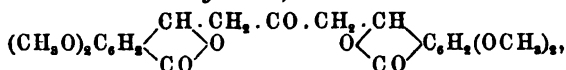
Acetessigester einwirkt, indem hier nicht die Condensation unter Austritt von Wasser, sondern nach der Gleichung:  $C_8H_{12}O_3 + C_7H_6O = C_{13}H_{12}O_3 + C_2H_6O$  unter Austritt von Alkohol erfolgt, und wies jetzt nach, daß die hierbei entstehende, schon früher (l. c.) näher beschriebene Verbindung  $C_{13}H_{12}O_6$  als *Ketophenylparaconsäure-Aethyläther*,  $COOC_2H_5 \cdot CH(-CH-COO^-, -CH-C_6H_5)$ , aufzufassen ist. Ueber das Verhalten dieses Ketophenylparaconsäure-Aethyläthers ist noch nachzutragen, daß er beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit der alkoholischen Lösung von 1 At. Natrium eine weiße Natriumverbindung  $C_{13}H_{11}O_5Na$  liefert. Verseift kann der Ester nicht werden, da er zu leicht in Benzaldehyd und Oxalessigsäure-Monoäthyläther<sup>1)</sup> zerfällt. Er addirt kein Brom und läßt sich auch nicht durch Alkohol und Chlorwasserstoffsäure weiter ätherificiren. Bei der in derselben Weise wie beim Oxalessigester und Methyloxalessigester<sup>2)</sup> ausgeführten Reduction des Ketophenylparaconsäure-Aethyläthers (5 g) mit Natriumamalgam (160 g 2 $\frac{1}{2}$  proc. Amalgam) wurde *Phenylparaconsäure-Aethyläther*,  $COOC_2H_5 \cdot CH[-CH(OH)COO^-, -CH-C_6H_5]$ , in feinen, weißen, in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslichen, bei 86 bis 88° schmelzenden Nadelchen gewonnen, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt wird. Durch Kochen mit Natronlauge wird der Ester zu dem Natriumsalz der *Phenylxytamalsäure*,  $COOH-CH[-CH(OH)COOH, -CH(OH)C_6H_5]$ , verseift. Ob diese Säure im freien Zustande existirt, oder in ihr Lacton, die Phenylxyparaconsäure, übergeht, wurde nicht untersucht. Das aus dem Natriumsalz dargestellte *Silbersalz*,  $C_{11}H_{10}O_6Ag_2$ , wurde als weißes, völlig unlösliches Pulver erhalten. *Wt.*

Fr. v. Hemmelmayr. Ueber das Mekonindimethylketon und das Dimekonindimethylketon<sup>3)</sup>. — Bei der Condensation von Opiansäure mit Aceton und mit Acetophenon hat Goldschmiedt<sup>4)</sup> drei Ketone erhalten. Das Product aus Opiansäure und Acetophenon, das Mekoninmethylphenylketon, hat Verfasser bereits früher<sup>5)</sup> beschrieben. Ueber die beiden anderen Ketone, das *Mekonindimethylketon*,



<sup>1)</sup> JB. f. 1888, S. 1697 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 1682; f. 1892, S. 1797 ff.; Ber. 24, 3416; 25, 196. — <sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. 102, Abth. II b, S. 404; Monatsh. Chem. 14, 390. — <sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 12, 474. — <sup>5)</sup> Daselbst 13, 663.

und das *Dimekonindimethylketon*,



berichtet Verfasser, daß sie in guter Ausbeute entstehen bei einer Temperatur von 30°. Die bei dem Mekoninmethylphenylketon beobachtete Lactonnatur suchte Verfasser auch hier festzustellen. Zu diesem Zweck wurde das Keton mit überschüssigem Barytwasser  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht. Beide Ketone gehen hierbei in die Baryumsalze der entsprechenden Oxy Säuren über, außerdem tritt eine Spaltung in die Componenten, Aceton und Opiansäure, ein. Die Oxy Säure konnte nicht isolirt werden. Durch Oxydation des Mekonindimethylketons mit Permanganat in alkalischer Lösung hoffte Verfasser die Ketonsäure, die Mekoninbrenztraubensäure, zu erhalten. Es entstanden jedoch Opiansäure, Ameisensäure und Essigsäure. Beim Kochen des Ketons mit Bromwasser bildet sich ein *Monobrommekonindimethylketon*, das bei 124° schmilzt und aus Wasser in feinen, weißen Nadeln krystallisirt. Das *Hydrazon* des Mekonindimethylketons entsteht beim Erhitzen des Ketons mit der gleichen Menge Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr auf 130°. Schmelzp. 159 bis 160°. Ein Dihydrazon und die Oxime des Ketons konnten nicht erhalten werden. In einem Anhang kommt Verfasser auf das Dihydrazon des Mekoninmethylphenylketons<sup>1)</sup> zurück und berichtigt darin die Beziehungen, die bei der Beschreibung dieses Dihydrazons zu einer von V. Meyer aus einem Lacton und Phenylhydrazin erhaltenen Verbindung<sup>2)</sup> angenommen wurden. Letztere Verbindung ist ohne Austritt von Wasser, erstere dagegen unter Wasserverlust entstanden, weshalb sich Verfasser der auch von anderen Seiten geäußerten Ansicht anschließt, daß die Condensation mit dem zweiten Molekül Phenylhydrazin unter Ringschließung vor sich geht.

K.

C. Pomeranz<sup>3)</sup> hat seine Untersuchung<sup>4)</sup> über das *Bergapten* fortgesetzt. Er erhielt *Nitrobergapten*,  $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{NO}_2)\text{O}_4$ , durch Behandeln von Bergapten (2 g) mit Salpetersäure (50 ccm) vom spec. Gew. 1,41. Das Bergapten wurde mit Eisessig zu einem dünnen Brei verrieben, in die durch ein Gemisch von Schnee und Kochsalz abgekühlte Salpetersäure eingetragen, das Gemisch nach 20 Minuten in zwei Liter eiskalten Wassers gegossen, das aus-

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 13, 667. — <sup>2)</sup> Ber. 19, 1706; 20, 401. — <sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 14, 28. — <sup>4)</sup> JB. f. 1891, S. 1540 ff.; Wien. Akad. Ber. 100, II b, 330; Monatsh. Chem. 12, 379.

geschiedene Reactionsproduct abfiltrirt und aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält das Nitrobergapten auf diese Weise in Gestalt von hellgelben, glänzenden, prismatischen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether sehr schwer, in siedendem Eisessig leicht löslichen Nadeln. Im Capillarröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei  $230^\circ$  und schmilzt unter Zersetzung bei  $256^\circ$ . Von Kalilauge wird es erst beim Erwärmen mit rothbrauner Farbe gelöst. Bei der Oxydation von Nitrobergapten mit der 20fachen Gewichtsmenge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 erhält man zwei Körper, einmal die in hellgelben prismatischen Nadeln krystallisirende, in heißem Wasser schwer, in Alkalicarbonaten unter Kohlensäureentwicklung leicht lösliche, bei  $200^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzende *Nitromethoxycumaroncarbonsäure*,  $C_{10}H_7(NO_2)O_5$ , und daneben noch eine aus kleinen, gelbrothen Kryställchen bestehende *Verbindung*  $C_{10}H_7(NO_2)O_4$ , welche sich über  $200^\circ$  zersetzt und nur schwer in heißem Wasser, dagegen leicht in Kalilauge löst. Diese Verbindung enthält ein Sauerstoffatom weniger im Molekül als die Nitromethoxycumaroncarbonsäure, und ist somit der dieser Säure entsprechende *Aldehyd*. Kocht man Bergapten mit verdünnter Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung, so entsteht als Hauptproduct Oxalsäure neben einer geringen Menge des eben beschriebenen Nitroaldehyds. *Wt.*

P. Biginelli<sup>1)</sup> berichtete über das *Condensationsproduct von Dioxymethylhydrochinon mit Acetessigäther, das  $\beta$ -Methyldioxy-methyloxycumarin*, und seine Derivate. Zur Darstellung des Dioxymethylhydrochinons wurde Trimethylpyrogallol (1 Thl.) in Eisessiglösung (3 Thle.) mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,25 (3 Thle.) nitirt und dabei zwei Producte, in Alkohol leicht lösliches Nitrotrimethylpyrogallol und darin sehr schwer lösliches Dioxymethylchinon erhalten. Letzteres wurde mit schwefliger Säure reducirt und so das *Dioxymethylhydrochinon* in nadel-förmigen, farblosen, bei  $159$  bis  $160^\circ$  schmelzenden Krystallen gewonnen. Dasselbe (10 g) geht beim Behandeln mit Acetessigäther (50 g) bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure (80 g) in  *$\beta$ -Methyldioxy-methyloxycumarin*,  $C_6H[-OCH_3, -OCH_3, -OH, -O, -C(CH_3)CHCO]$ , über, welches in rhombischen, bei  $191$  bis  $191,5^\circ$  schmelzenden Tafeln krystallisirt und beim Behandeln mit Jodmethyl bei Gegenwart von methylalkoholischer Kalilauge eine *Verbindung* giebt, welche aus 2 Mol.  *$\beta$ -Methyltrioxymethylcumarin*

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 307.

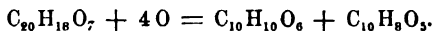
und 1 Mol. Jodkalium besteht und die Formel  $(C_{13}H_{14}O_5)_2KJ$  hat. Diese Verbindung krystallisirt in Prismen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von siedendem Alkohol, so gut wie unlöslich sind, und nach Messungen von Sansoni dem monoklinen System angehören. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 0,5942:1:0,3658$ ; der Winkel  $\beta = 85^\circ 48'$ . Beobachtete Formen sind  $\{110\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{011\}$  und  $\{\bar{1}01\}$ . In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung in Jodkalium und  $\beta$ -Methyltrioxy-methylcumarin,  $C_6H[-OCH_3, -OCH_3, -OCH_3, -O, -C(CH_3)CHCO]$ , welches aus Wasser in langen, bei 116 bis 117° schmelzenden Nadeln, aus Alkohol in weissen, bei 113 bis 113,5° schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Krystalle gehören nach Messungen von Boeris dem monoklinen System an; das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 0,9187:1:1,2551$ ; der Winkel  $\beta = 84^\circ 19'$ ; beobachtete Formen sind  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{011\}$ . Wt.

P. Biginelli<sup>1)</sup> hat seine Untersuchung<sup>2)</sup> über ein *Isomeres des Frazetins und seine Derivate* fortgesetzt. Er erhielt  $\beta$ -Methyltrioxy-cumarin,  $C_{10}H_8O_5$ , durch Erhitzen von  $\beta$ -Methyltrimethoxy-cumarin mit Jodwasserstoffsäure in geringem Ueberschufs in äußerst kleinen, weissen, glänzenden, bei 244 bis 246° schmelzenden Blättchen. Wendet man sehr concentrirte Jodwasserstoffsäure in grossem Ueberschufs an, so entsteht anstatt des  $\beta$ -Methyltrioxy-cumarins ein anderer *Körper* von der Formel  $C_{13}H_{13}O_9$  in glänzenden, weissen, bei 253 bis 254° schmelzenden Blättchen, welche nach Untersuchungen von Sansoni dem triklinen System angehören. Es sind die Winkel  $\alpha = 95^\circ 13'$ ,  $\beta = 107^\circ 14'$ ,  $\gamma = 101^\circ 14'$ ; beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{111\}$  und  $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ . Durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali (3 Mol.) und Jodmethyl (3 Mol.) wird das  $\beta$ -Methyltrioxy-methylcumarin in zwei isomere *Tetramethoxyl- $\beta$ -methylzimmtsäure-Methyläther* (*Trimethoxyl- $\beta$ -methylcumarsäure-Methyläther*),  $C_{15}H_{20}O_6$ , übergeführt, von denen der erstere glänzende, bei 77,5 bis 78° schmelzende Prismen bildet, welche nach Messungen von Boeris dem monoklinen System angehören. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 0,6045:1:0,4590$ , der Winkel  $\beta = 56^\circ 29'$ ; beobachtete Formen:  $\{010\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{121\}$  und  $\{001\}$ . Der andere, isomere Ester schmilzt bei 67 bis 68° und nach dem Wiedererstarren bei 68 bis 69°. Er ist leichter löslich, wie der erstere und wird in nicht

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, 361. — <sup>2)</sup> Siehe vorstehendes Ref.

meßbaren, langen Nadeln erhalten. Die bei der Verseifung des bei 77,5 bis 78° schmelzenden Esters entstehende  $\beta$ -Methyltetraoxymethylzimmtsäure,  $C_{14}H_{18}O_6$ , krystallisiert in Prismen vom Schmelzpt. 148 bis 149°, welche nach Messungen von Boeris dem monoklinen Krystallsysteme angehören. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 1,7223:1:2,3075$ , der Winkel  $\beta = 57^\circ 23'$ ; beobachtete Formen:  $\{100\}$ ,  $\{001\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{120\}$ ,  $\{\bar{1}01\}$  und  $\{\bar{4}03\}$ . Die aus dem isomeren, bei 67 bis 68° schmelzenden Ester gewonnene  $\beta$ -Methyltetraoxymethylzimmtsäure,  $C_{14}H_{18}O_6$ , schmilzt bei 132 bis 133° und nach dem Wiedererstarren bei 133,5 bis 134,5°. Sie bildet ebenfalls Prismen, welche aber nach Messungen von Boeris dem triklinen Krystallsysteme angehören. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 0,7217:1:0,8834$ , der Winkel  $\alpha = 100^\circ 37'$ , der Winkel  $\beta = 101^\circ 29'$ , der Winkel  $\gamma = 61^\circ 15'$ ; beobachtete Formen:  $\{001\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{\bar{1}\bar{1}0\}$ ,  $\{11\bar{1}\}$  und  $\{10\bar{1}\}$ . Durch Behandeln mit Mineralsäuren oder auch beim Erhitzen lassen sich die beiden Säuren, eine in die andere, überführen. Wt.

E. Schmidt. Ueber das Hydrastin<sup>1)</sup>. — Schmidt verwahrt sich zunächst dagegen, daß seine Arbeiten über das Hydrastin durch M. Freund ignoriert werden. Für das von F. Schmidt<sup>2)</sup> dargestellte stickstofffreie Spaltungsproduct, das als Hydrastonsäure bezeichnet wird, wurde endgültig die Formel  $C_{20}H_{18}O_7$  sichergestellt; diese Säure ist einbasisch, ihr Natriumsalz lieferte mit Hydroxylamin die Verbindung  $C_{20}H_{17}NaO_6 \cdot N.OH$ . Durch Einwirkung von Brom auf die Säure entsteht Dibromhydrastonsäure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Hydrastlacton,  $C_{10}H_8O_3$ , welches ein alkoholisches Hydroxyl enthält und daher leicht Acetyl- sowie Benzoylhydrastlacton bildet. Durch Oxydation des Hydrastlactons, welche analog der des Cotarnlactons verläuft, wird die zweibasische Hydrastsäure,  $C_9H_6O_6$ , erhalten, welche der Cotarnsäure direct an die Seite zu stellen ist. Die Hydrastsäure geht unter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, sowie unter Einwirkung von Phosphorpentachlorid in Dioxyphtalsäure über, sie ist daher als Methylendioxyphthalsäure anzusprechen, wie das auch von M. Freund geschehen ist. Neben der Hydrastsäure entsteht bei der Oxydation des Hydrastlactons noch Hemipinsäure. Der schließliche Oxydationsproceß der Hydrastonsäure vollzieht sich nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 541–579. — <sup>2)</sup> Daselbst 228, 240.



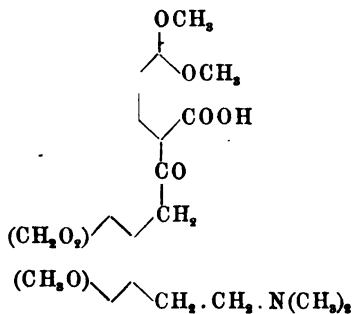


das sich aus heissem Wasser als gelblichweiße krystallinische Masse vom Schmelzp.  $177^{\circ}$  abscheidet. Das Jodid wurde mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt, die wässerige Lösung des letzteren stark concentrirt und kalt mit Silberoxyd behandelt. Das Filtrat schied beim Eindunsten im Vacuum krystallwasserhaltige Nadeln des *Hydrastinbenzylhydroxyds*,  $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_7H_7OH$ , ab, welche bei  $100^{\circ}$  trocken werden und dann bei  $194^{\circ}$  schmelzen. Wird eine wässerige Lösung des Hydrastinbenzyljodids mit überschüssiger Kalilauge einige Zeit mäßig erhitzt, so scheidet sich eine gelbe, klumpige Masse ab, woraus sich durch Auskochen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol das *Benzylhydrastin*,  $C_{21}H_{20}(C_7H_7)NO_6$ , in gelben Säulen vom Schmelzp.  $135^{\circ}$  erhalten läßt. Das *Hydrochlorid* desselben,  $C_{21}H_{20}(C_7H_7)NO_6 \cdot HCl$ , schmilzt getrocknet bei  $224^{\circ}$ , das *Hydrobromid*,  $C_{23}H_{27}NO_6 \cdot HBr$ , bei  $228^{\circ}$ , das *Nitrat*,  $C_{23}H_{27}NO_6 \cdot HNO_3$ , bei  $177^{\circ}$ . Beim Kochen von Benzylhydrastin mit starker Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des Benzylhydrasteins als gelbliches Oel, das allmählich fest wird. Wenn dasselbe in Wasser gelöst und mit Säure neutralisirt wird, so entsteht ein weißer Niederschlag von *Benzylhydrastein*,  $C_{23}H_{29}NO_7$ , welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose, an der Luft verwitternde Nadeln bildet, die nach dem Trocknen im Vacuum bei  $159^{\circ}$  schmelzen. Das Benzylhydrastein giebt beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin das Hydrochlorid des Benzylhydrasteinoximanhydrids. Das daraus mit Soda freigemachte *Benzylhydrasteinoximanhydrid*,  $C_{28}H_{23}N_2O_6$ , krystallisirt aus Alkohol in gelblichweißen, bei  $135^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Hydrastinbenzyljodid mit starkem Ammoniakwasser, so krystallisirt nach einiger Zeit das *Benzylhydrastamid*,  $C_{28}H_{30}N_2O_6$ , vom Schmelzp.  $116^{\circ}$  aus. Sowohl bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren, wie beim Erhitzen mit starkem Alkali geht das Amid in *Benzylhydrastimid*,  $C_{28}H_{28}N_2O_5$ , über, welches aus Spiritus in schwach gelben, bei  $140^{\circ}$  schmelzenden Säulen krystallisirt. Das *Hydrochlorid* des Imids,  $C_{28}H_{28}N_2O_5 \cdot HCl$ , bildet Nadeln vom Schmelzp.  $156^{\circ}$ . Das Benzylhydrastimid vereinigt sich als tertiäre Basis mit Halogenalkylen zu krystallisirten Additionsproducten, wovon das bei  $230^{\circ}$  schmelzende *Jodmethylat* und das bei  $232^{\circ}$  schmelzende *Jodäthylat* analysirt wurden. Bezüglich der Constitution dieser Verbindungen wird auf eine frühere Abhandlung<sup>1)</sup> verwiesen. O. H.

<sup>1)</sup> JB. f. 1892, S. 2394; Ann. Chem. 271, 311.

E. Merck. Hydrastinum bitartaricum crystallisatum <sup>1)</sup>. — Es ist gelungen, das *Hydrastinbitartrat* in farblosen Nadeln krystallisiert darzustellen. Diese Verbindung ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich und eignet sich daher gut zur Reindarstellung des *Hydrastins*. *Ld.*

M. Freund und G. B. Frankforter. Untersuchungen über das Narceïn <sup>2)</sup>. — Um weitere Anhaltspunkte für die Constitution des *Narceïns* zu gewinnen, wurde dasselbe mit starken Alkalien behandelt, wobei wohlcharakterisirte Salze entstehen, die jedoch nicht der Anderson'schen Formel  $C_{25}H_{29}NO_3$ , sondern einer um 1 Mol. ärmeren entsprechen, so daß dem Natriumsalze die Formel  $C_{23}H_{26}NO_3Na$  entspricht. Die leichte Entstehung dieser Alkaliderivate veranlaßte zu prüfen, ob dieselbe auf das Vorhandensein einer Carboxylgruppe zurückzuführen sei. Thatsächlich entstehen, wenn jene Verbindungen mit Alkohol und Chlorwasserstoff behandelt werden, unter Esterbildung die Chlorhydrate neuer Basen,  $C_{23}H_{26}RNO_3.HCl$ . Das Narceïn, so behandelt, liefert dieselben Verbindungen. Es mußte also bei Zugrundelegung der Anderson'schen Formel auch hier Wasserabspaltung angenommen werden, allein zahlreiche Analysen führten unzweifelhaft zu dem Ergebniss, daß dem Narceïn die Formel  $C_{25}H_{27}NO_3 + 3H_2O$  zukommt. Roser <sup>3)</sup> hat aus dem Jodmethylat des Narcotins durch Erhitzen eine Base erhalten, die er *Pseudonarceïn* nannte; eine neuerliche vergleichende Untersuchung hat nun gelehrt, daß dieselbe mit dem Narceïn identisch ist. Unter Berücksichtigung der zahlreichen Ergebnisse früherer Untersuchungen und der Resultate, welche Freund und Frankforter für das Narceïn erhalten haben, stellen dieselben folgende Constitutionsformel auf:



<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 134—135; Ber. 26, Ref. 285. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 277, 20—58. — <sup>3)</sup> Dasselbst 254, 357.

Mit dieser Formel lassen sich aber die von Claus und seinen Schülern erhaltenen Resultate nicht erklären; als die betreffenden Versuche wiederholt wurden, führten sie zu anderen Resultaten, welche diese Auffassung des Narceins bestätigen. Der durch die Untersuchungen von Freund und Frankforter erwiesene Uebergang von Narcotin in Narcein veranlaßt die Frage, ob letzteres präexistierend im Opium vorhanden ist. Nach verschiedenen Beobachtungen muß diese Frage bejaht werden. Der Reindarstellung des Narceins wurde besondere Sorgfalt zugewendet, die Analyse des reinen trockenen Präparates führte zu der Formel:  $C_{23}H_{27}NO_3$ ; von Narceinsalzen wurden dargestellt das Kalium-, Natrium-, Baryum-, Silber-, Blei- und Kupfersalz. Bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf alkoholische Lösung von Narceinnatrium entstehen Verbindungen der Form  $C_{23}H_{26}(C_2H_5)NO_3 \cdot C_2H_5J$ . Von Salzen des Narceins mit Säuren werden untersucht: das Chlorhydrat, das Platindoppelsalz, das Nitrat, das Sulfat und zwei Perjodide. Von Estern wurden untersucht: Narceinmethylester, das Chlorhydrat, dessen Platindoppelsalz, das Bromhydrat, Narceinäthylester, dessen Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Bromhydrat, Jodhydrat. Die Untersuchung auf Methoxygruppen ergab deren drei im Narcein. Durch Einwirkung von Hydroxylamin wurden erhalten *Narceinoximanhydrid* und *Narceinoxim*; die Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin lieferte *Narceinphenylhydrazonanhydridchlorhydrat*. Durch Erhitzen von Jodmethyl und Narcein auf  $100^\circ$  und Behandeln des Reactionsproductes mit Kalilauge resultirt die sogenannte *Narceonsäure*,  $C_{21}H_{20}O_3$ . Narcein und Bromäthyl vereinigen sich auch nach tagelangem Erwärmen nicht. Kocht man das Alkaloid mit Benzylchlorid, so entsteht ein braunes Product, aus dem ein gut krystallisirter Körper nicht erhalten wurde. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer, sowie in saurer Lösung wurde aus dem Narcein nur Hemipinsäure erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde aus dem Narcein kein neues Oxydationsproduct erhalten.

Ld.

M. Freund und G. B. Frankforter in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Narcein und Aponarcein aus Handelsnarcein<sup>1)</sup>. D. R. P. Nr. 68419 vom 29. Mai 1892. — Erhitzt man Handelsnarcein mit concentrirter Alkalilösung, so bildet sich unter Wasserabspaltung das Alkalisalz des *Aponarceins*,  $C_{23}H_{29}NO_3 + NaOH = C_{23}H_{26}NO_3Na + 2H_2O$ . Werden die wässerigen

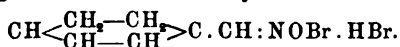
<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 628.

Lösungen dieser Alkalisalze mit einer Säure behandelt, so bildet sich wieder unter Wasseraufnahme reines *Narcein*,  $C_{23}H_{26}NO_8Na + HCl + H_2O = C_{23}H_{29}NO_8 + NaCl$ . Nimmt man jedoch die Säurebehandlung in alkoholischer Lösung vor, so entsteht je nach der Menge der zugesetzten Säure das freie Aponarcein,  $C_{23}H_{27}NO_8$  (Schmelzp. 157 bis 158°) oder dessen Salz ( $C_{23}H_{27}NO_8 \cdot HCl$ ). *Sd.*

### Aldehyde.

Farbwerke Höchst. Darstellung von Tetrabromdihydro-m-oxy-benzaldehyd <sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 68583. — Durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf die wässrige Lösung von m-Oxybenzaldehyd entsteht Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd. Er wird aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 118° erhalten, die eine Bisulfitverbindung bilden und sich in Soda unter Kohlensäureentwicklung lösen. Chlorcalcium und -baryum schlagen den Aldehyd aus seinen Salzlösungen gelb nieder. Er dient als Ausgangsproduct für Triphenylmethanfarbstoffe. *Ldt.*

Alfred Einhorn und Fritz Konek de Norwall. Ueber die Einwirkung von Brom auf das Dihydrobenzaloxim <sup>2)</sup>. — Behandelt man Dihydrobenzaloxim in Chloroform unter Eiskühlung mit Brom bis zur dauernden Färbung, wobei sich kein Bromwasserstoff entwickelt, entfernt das überschüssige Brom mit schwefliger Säure, so erhält man nach dem Abdunsten und Umkrystallisiren schwalbenschwanzförmige Krystalle vom Schmelzp. 122°, die in kaltem Wasser unlöslich sind und die empirische Zusammensetzung  $C_7H_9NOBr_2$  haben. Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure entsteht Benzaldehyd. Beim Erhitzen explodirt der Körper heftig. In Alkalien ist er unlöslich, aus seiner alkoholischen Lösung jedoch scheidet Soda unter Kohlensäureentwicklung und Bromwasserstoffabspaltung einen neuen, leicht zersetzlichen Körper aus. Aus alkoholischer Jodkaliumlösung scheidet er Jod aus. Nach all diesen Reactionen, besonders der letzten, liegt höchst wahrscheinlich das bromwasserstoffsäure Salz des Unterbromigsäureesters des Dihydrobenzaloxims vor:



Brom in den Kern der Verbindung einzuführen, gelang nicht. — Unterwirft man  $\alpha$ -Benzaloxim einer gleichen Behandlung mit Brom,

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 636. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 623—625.

ohne jedoch das Brom mit schwefliger Säure, sondern durch Abdunsten zu entfernen, so erhält man dünne, bei 80° schmelzende Prismen, welche sich als das Bromhydrat des  $\beta$ -Benzaldoxims erwiesen, indem Brom wahrscheinlich unter Bromwasserstoffabspaltung auf das  $\alpha$ -Aldoxim reagiert, wodurch die Umlagerung entsteht. Die beiden Wasserstoffatome im Dihydrobenzaldoxim bewirken also ein völlig verschiedenes Verhalten der beiden Aldoxime.

Ldt.

Ed. Bourgeois und J. Dambmann. Ueber den festen Zustand einiger Aldoxime<sup>1)</sup>. — Wie es Franchimont<sup>2)</sup> und bald darauf Dunstan und Dymond<sup>3)</sup> gelungen ist, einige bisher nur im flüssigen Zustande bekannte Aldoxime im festen Zustande zu erhalten, so beobachteten die Verfasser, daß  $\alpha$ -Benzaldoxim als feste, krystallinische Masse erscheint, wenn es bestimmten, die völlige Reindarstellung bezweckenden Operationen unterzogen wird.  $\alpha$ -Benzaldoxim nach Beckmann dargestellt, wurde zweimal unter stark vermindertem Drucke rectificirt, wodurch ein dauernd fest bleibendes Product entstand, das unscharf bei 30° schmolz. Wurde das Product verflüssigt und das Gefäß mit demselben in Wasser von 27 bis 28° eingestellt, so bewirkte das Eintragen eines kleinen Krystalles von festem Benzaldoxim in dem Oele eine prächtige Krystallisation. Die Krystalle wurden durch Auspressen zwischen Fließpapier von allem noch anhaftenden Oele befreit. Dergestalt gereinigtes Benzaldoxim krystallisirt in langen, glänzenden, harten Prismen, deren Schmelzpunkt genau bei 35° liegt, es siedet unter 14 mm Druck constant bei 117,5°. Wird  $\beta$ -Benzaldoxim (Schmelzp. 125°) unter stark vermindertem Druck vorsichtig erhitzt, so verwandelt es sich in die  $\alpha$ -Modification, die plötzlich lebhaft aufkocht und unter 14 mm Druck bei 117,5° nahezu vollständig übergeht. Während  $\alpha$ -Benzaldoxim und *Oenanthaldoxim* vollständig und das *Acetaldoxim* weitaus zum größten Theile erstarren, können *Propionaldoxim* und *Isovaleraldoxim* immer nur theilweise in den festen Zustand übergeführt werden, bei dem *Isobutyraldoxim* wollte dies überhaupt nicht gelingen. Nur diejenigen Oxime bleiben dauernd fest, welche vollständig erstarren. Je schwieriger das Festwerden eintritt, um so leichter verflüssigt sich nachher der fest gewordene Antheil wieder.

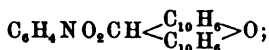
Hr.

Menotti Zenoni. Azione del  $\beta$ -naftolo e dell'  $\alpha$ - e  $\beta$ -naftil-

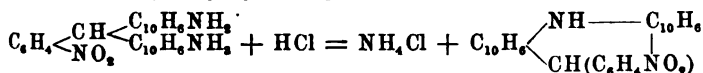
<sup>1)</sup> Ber. 26, 2856—2861. — <sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 10, 236. —

<sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 61, 470; Chem. News 65, 246 und 66, 34.

aminina sulla aldeidi nitrobenzoiche<sup>1)</sup>. — I. o-Nitrobenzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol. Beide Substanzen löst man in Eisessig und läßt das Gemisch derselben mit etwas Schwefelsäure mehrere Tage bei niederer Temperatur stehen. Es scheiden sich Krystalle aus, die bei 207° schmelzen. Die neue Verbindung ist unlöslich in Benzol und Ligroin, wenig löslich in Alkohol, löslich in Aether und Chloroform. In verdünnten kalten Alkalien ist sie sehr wenig löslich, beim Erwärmen löst sie sich. Beim Erkalten fällt eine flockige Substanz aus, die offenbar eine Alkalinaphthol-Verbindung ist. Verfasser nennt das erhaltene Condensationsproduct o-Nitrobenzol- $\beta$ -Dinaphtolmethan,  $C_6H_4NO_2CH(C_{10}H_6OH)_2$ . Erhitzt man dagegen die Eisessiglösung von o-Nitrobenzaldehyd mit  $\beta$ -Naphthol mit etwas concentrirter Schwefelsäure einige Minuten zum Sieden, so erhält man das Oxyd



blaugrüne Krystalle, die sich beim Erhitzen zersetzen. II. m-Nitrobenzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol. Man condensirt mit concentrirter Salzsäure, das erhaltene m-Nitrobenzol- $\beta$ -Dinaphtomethan schmilzt bei 184°. Das Alkalisalz bildet goldgelbe Krystalle, die sich leicht zersetzen. Die Dimethylverbindung  $C_6H_4NO_2CH(C_{10}H_6OCH_3CO)_2$  schmilzt bei 242°. Das Oxyd bildet silberglänzende Schüppchen vom Schmelzp. 220°. III. p-Nitrobenzaldehyd und  $\beta$ -Naphthol. Mit Salzsäure erfolgt in der Kälte keine Condensation, beim Erhitzen bildet sich das bei 260° sich zersetzende Oxyd. Wendet man Schwefelsäure als Condensationsmittel an, so entsteht ebenfalls das Oxyd. Naphtylamine und Nitrobenzaldehyde. Die Condensation erfolgt hier sofort ohne Zusatz von Säuren. Verfasser beschreibt das p-Nitrobenzal- $\alpha$ -Naphtylamin, das o-Nitrobenzal- $\alpha$ -Naphtylamin, m-Nitrobenzal- $\beta$ -Naphtylamin, o-Nitrobenzal- $\beta$ -Naphtylamin, p-Nitrobenzal- $\beta$ -Naphtylamin. Es wurde auch versucht, zu einem zweiten Product, dem Nitrophenylhydronaphtacridin, zu gelangen:



Die Versuche hierüber sind noch nicht abgeschlossen. Bru.

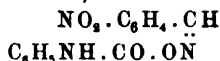
Farbwerke Höchst. Darstellung von m-Amidobenzaldehyd in wässriger saurer Lösung<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 66241. — Die Reduction des m-Nitrobenzaldehyds mit Ferrosulfat und Schlamm-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 215—224. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 261.

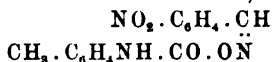
kreide gelingt quantitativ, wenn man seine Bisulfitverbindung anwendet.

Ldt.

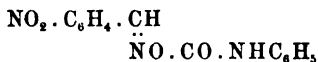
Heinrich Goldschmidt und W. H. v. Rietschoten. Ueber die isomeren o-Nitrobenzaldoxime<sup>1)</sup>. — Die orthosubstituirten Benzantialdoxime lassen sich im Allgemeinen nach dem Beckmann'schen Verfahren (Ueberführung in das salzsaure Salz und Zerlegung desselben durch Sodalösung) nicht in die isomeren Synaldoxime überführen. Das o-Nitrobenzaldoxim bildet eine Ausnahme von dieser Regel. Das o-Nitrobenzantialdoxim giebt Additionsproducte mit Phenyl- und p-Tolylisocyanat. Das *Carbanilido-o-nitrobenzantialdoxim*,



bildet weiße Kryställchen, welche unscharf bei 83° schmelzen. Das *Carbo-p-toluido-o-nitrobenzantialdoxim*,

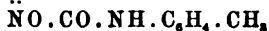
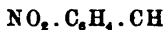


bildet weiße Nadelchen vom Schmelzp. 139° und liefert bei Spaltung mit Natronlauge o-Nitrobenzantialdoxim, p-Toluidin und eine kleine Menge p-Ditolylharnstoff. Ein Uebergang in Derivate des Synaldoxims konnte bei Darstellung der genannten Verbindungen nicht nachgewiesen werden. — Wird in eine Lösung des Antialdoxims in trockenem Aether Salzsäuregas eingeleitet, so fällt nach einiger Zeit ein salzsaures Salz vom Schmelzp. 87°. Beim Eintragen desselben in Sodalösung erhält man ein Gemenge der beiden isomeren Aldoxime, welches bei etwa 83° schmilzt. Das den kleineren Theil des Gemenges bildende *o-Nitrobenz-synaldoxim* scheidet sich aus der warmen Benzollösung des Gemenges zuerst aus und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren in farblosen, zugespitzten Säulen vom Schmelzp. 136° erhalten. Das Synaldoxim ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als das Antialdoxim und lagert sich sehr leicht in das letztere um, schon durch Kochen der Benzollösung. Das Synaldoxim wurde durch seine Verbindungen mit Phenyl- und p-Tolylisocyanat charakterisirt. *Carbanilido-o-nitrobenzsynaldoxim*.

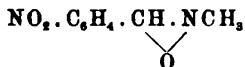


bildet gelbe, in Aether sehr schwer lösliche Prismen, die bei 91° unter Gasentwicklung schmelzen. *Carbo-p-toluido-o-nitrobenzsynaldoxim*,

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2100—2103.



bildet gelbe, zugespitzte Prismen, welche bei 93° unter Zersetzung schmelzen. — Bei Methylierung des o-Nitrobenzsynaldoxims in der Kälte mittelst Natriummethylat und Methyljodid wird als Hauptproduct der *N-Methyläther des o-Nitrobenzaldoxims*,



erhalten. Derselbe bleibt bei der Wasserdampfdestillation zurück, geht beim Ausschütteln des Rückstandes mit Chloroform in Lösung und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als Oel, das bald zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Der Körper krystallisiert aus Aether in schönen, gelben Säulen vom Schmelzp. 92°, wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in o-Nitrobenzaldehyd und N-Methylhydroxylamin gespalten und liefert durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° unter Druck Methylamin. Den *O-Methyläther des o-Nitrobenzsynaldoxims*,



erhält man aus dem Silbersalz des Synaldoxims, das noch feucht mit Aether und Methyljodid übergossen und 24 Stunden bei Lichtabschluss gehalten wird. Das mit calcinirter Pottasche getrocknete Filtrat hinterläßt im Vacuum ein farbloses, dünnflüssiges, auch in Kältemischung nicht erstarrendes Oel, welches, in ätherischer Lösung mit einer kleinen Menge Salzsäure in Berührung gebracht, in einen festen, in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 58° krystallisirenden O-Methyläther des Nitrobenzantialdoxims übergeht. Hr.

Ernst Beckmann. Zur Umlagerung des Stickstoffbenzylbenzaldoxims<sup>1)</sup>. — Der aus dem Benzsynaldoxim gewonnene Stickstoffäther, welchem die Formel

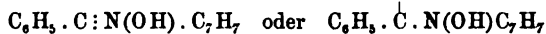


beigelegt worden ist, geht unter der Einwirkung umlagernder Agentien in Benzylbenzamid<sup>2)</sup> über. Dafs in dem Benzyläther eine Verbindung, welche der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$  entspricht, nicht vorliegt, erhellt daraus, dafs beim Spalten mit Salzsäure Benzaldehyd und Benzylhydroxylamin entstehen, während

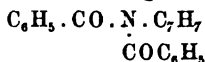
<sup>1)</sup> Ber. 26, 2272—2285. — <sup>2)</sup> JB. f. 1890, S. 1078 ff.



nach gedachter Formulirung Benzoësäure und Benzylamin zu erwarten wären. Dagegen könnten die erstgenannten Spaltungsproducte aus einer Verbindung der Formel



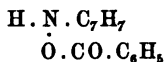
erwartet werden. Während Versuche, ein Methyl oder ein weiteres Benzyl in den Stickstoffäther einzuführen, was bei Anwesenheit einer Hydroxylgruppe möglich schien, keinen Erfolg hatten, erschien es auffallend, daß eine Anzahl anderer Substanzen, welche zum Nachweis von Hydroxylgruppen Verwendung finden, auf den Stickstoffäther lebhaft einwirken. Es erschien deshalb angezeigt, Untersuchungen darüber anzustellen, ob nicht primär Derivate des Stickstoffäthers entstehen, in welchen Säureradicale vorhanden sind. Die Bildung solcher war auch dann möglich, wenn in dem wie oben formulirten Stickstoffäther eine Einlagerung der Bestandtheile des Reagens unter Lösung der Bindung zwischen Sauerstoff und Stickstoff stattfindet, wie sie z. B. bei der Behandlung mit Phenylisocyanat als wahrscheinlich angenommen ist<sup>1)</sup>. Die ausführlich beschriebenen Versuche haben im Wesentlichen Folgendes ergeben. Die Wirkungsweise von Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid ist eine bemerkenswerth verschiedene. Während Benzoylchlorid bei niedrigen und mittleren Temperaturen eine einfache Umlagerung selbst sehr großer Mengen Stickstoffäther in Benzylbenzamid bewerkstelligt, beim Sieden ohne Lösungsmittel aber dieses weiterhin benzoylirt und in Benzylidibenzamid verwandelt, wirkt Benzoësäureanhydrid bei niederen Temperaturen anscheinend nicht ein, bei höheren von 120 bis 180° aber bildet sich sofort Benzylidibenzamid, welches bei Siedetemperatur des Gemisches in Benzylbenzamid übergeht. Das *Benzylidibenzamid*,



schmilzt bei 107 bis 108°. Beim Erhitzen bildet es eine blaue Flüssigkeit, welche mit pfirsichblüthrothem Dampfe sich verflüchtigt und an den kälteren Theilen des Gefäßes sich wieder zu einer blauen Flüssigkeit condensirt. Die blaue, alkoholische Lösung des Körpers wird auf Zusatz von Säuren grün und durch Reductionsmittel entfärbt. Beim Uebergießen mit Natriumalkoholat bildet sich Aethylbenzoat und Benzylbenzamid. Das Benzylidibenzamid entsteht auch beim Kochen des Benzylbenzamids mit Benzoylchlorid. Acetylchlorid bewirkt selbst in äußerst

<sup>1)</sup> Dieser JB., S. 1422.

geringer Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur die Umlagerung des Stickstoffäthers. Mit Essigsäureanhydrid erfolgt diese Umlagerung leichter als mit Benzoësäureanhydrid. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde nur Benzylbenzamid als Umlagerungsproduct beobachtet. Gefrierversuche deuteten jedoch darauf hin, dafs nebenher eine Acetylverbindung entsteht. Dieselbe kann durch Behandlung des Reactionsproductes mit Sodalösung und Aether isolirt werden. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt das ölige *Acetylbenzylbenzamid*, welches wie das Benzylidibenzamid beim Erhitzen einen blauen Farbstoff liefert. Auch Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid vermögen große Mengen des Stickstoffäthers in Benzylbenzamid umzulagern. Salzsäuregas führt den in Benzol gelösten Stickstoffäther in das Hydrochlorid über, bewirkt aber selbst bei Siedehitze der Lösung keine Umlagerung. Wird die mit Salzsäure gesättigte Lösung in Eisessig im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man neben dem Hydrochlorid des unveränderten N-Aethers das Hydrochlorid des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins, nicht aber Benzylbenzamid. Bei allen den besprochenen Umlagerungen gelang es nicht, das durch Anlagerung entstehende hypothetische labile Zwischenproduct zu fassen. Dafs es dennoch leicht zu einer Addition von Säurechlorid oder zu einer Substitution kommt, beweisen die folgenden Versuche, bei denen neben der Wirkung des Säurechlorids der Einfluss von Wasser sich bethätigt. Man schüttelt das N-Benzylbenzaldoxim mit der 15fachen Menge Aether und fügt die molekulare Menge von Benzoylchlorid hinzu. Die zunächst auftretende Abscheidung besteht aus dem Hydrochlorid des Stickstoffbenzyläthers vom Schmelzp.  $147^{\circ}$ , gießt man aber von der ersten Abscheidung ab, setzt Petroläther hinzu und läßt an der Luft verdunsten, so fällt ein weiteres Hydrochlorid vom gleichen Schmelzpunkt aus, welches indessen mit dem ersten nicht identisch ist. Bei Behandlung mit Sodalösung entsteht aus demselben ein Oel, welches bei  $-15^{\circ}$  nicht fest wurde und sich als  *$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin*,



ausgewiesen hat. In demselben liegt das erste Hydroxylamin-derivat vor, welches trotz eines substitutionsfähigen Wasserstoffs am Stickstoff den Säurerest in der Hydroxylgruppe enthält. Molekulargewicht: gef. 216, 220; ber. 227. Beim Uebergießen des Oels mit einer Lösung von Natrium in Alkohol tritt der



Das  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin wird wie die entsprechende Benzoylverbindung in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid blutroth gefärbt.

Hr.

Ernst Beckmann. Darstellung einiger Säurederivate des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins<sup>1)</sup>. — Dibenzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin läßt sich in einfachster Weise gewinnen, wenn man bei Gegenwart von wässriger Alkalilauge  $\beta$ -Benzylhydroxylamin und Benzoylchlorid auf einander wirken läßt. Ebenso wird das erwähnte  $\beta$ - $\beta$ -Benzoylbenzylhydroxylamin erhalten, wenn  $\beta$ -Benzylhydroxylaminhydrochlorid (2 Mol.) bei Gegenwart wasserhaltigen Aethers mit Natriumbicarbonat versetzt, und die zuvor mit schwefelsaurem Natron getrocknete ätherische Lösung mit 1 Mol. Benzoylchlorid vermischt wird. Die Verbindung scheidet sich als bald erstarrendes Oel ab. Es giebt mit Eisenchlorid eine intensive

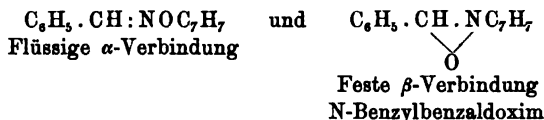
Rothfärbung.  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin,  $\text{HNC}_7\text{H}_7$ ,  
 $\text{OOCOC}_6\text{H}_5$ , ent-

steht bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Stickstoffbenzylbenzaldoxim bei Anwesenheit von Wasser. Von den beiden vorher erwähnten Körpern unterscheidet sich dieses Hydroxylaminderivat durch seinen basischen Charakter; es wird durch gasförmige Salzsäure aus der ätherischen Lösung als Hydrochlorid vom Schmelzp. 147° gefällt. Ebenso wurden die entsprechenden Acetylderivate dargestellt. Diacetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin ist ein leicht flüssiges Oel und entsteht durch mehrstündiges Kochen von Benzylhydroxylaminchlorhydrat mit Acetylchlorid.  $\beta$ - $\beta$ -Acetylbenzylhydroxylamin entsteht aus der vorigen Verbindung durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium in Alkohol. Es bildet briefcouvertähnliche Tafeln vom Schmelzp. 124°, löst sich in Natronlauge und wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt.  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin entsteht in analoger Weise wie das Benzoylderivat. Salzsäure fällt aus der ätherischen Lösung sofort das Hydrochlorid vom Schmelzp. 102 bis 103°.

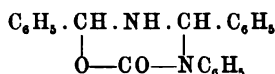
Hr.

Ernst Beckmann und Ernst Fellrath. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stickstoff-Benzylbenzaldoxim<sup>2)</sup>. — Den aus den beiden Benzaldoximen durch Einwirkung von Benzylchlorid entstehenden Benzyläthern, welche auch aus dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin durch Condensation mit Benzaldehyd erhalten werden konnten, hatte Beckmann<sup>3)</sup> die folgenden Formeln beigelegt:

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2631–2634. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 273, 1–30. — <sup>3)</sup> JB. f. 1889, S. 1159.



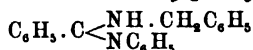
Nach obiger Formulirung ist in dem festen Benzyläther ein Hydroxylwasserstoffatom nicht angenommen. Da eine Anlagerung von 1 Mol. Phenylisocyanat an 1 Mol. des Aethers stattfindet<sup>1)</sup> und Goldschmidt<sup>2)</sup> dabei die Entstehung von zwei Körpern beobachtet hat, so muß die nähere Untersuchung der entstehenden Verbindungen entweder zu einer neuen, die Hydroxylgruppe enthaltenden Formel für das feste Benzylbenzaloxim führen oder Aufschluß über eine neue Reaction des Phenylisocyanates geben. Dem erwähnten Anlagerungsproduct vom Schmelzp. 122° hat Beckmann die Formel



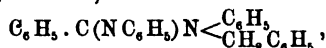
beigelegt, weil die Substanz beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak reichlich Benzylidenanilin bildet. Beim Erwärmen mit Natriumalkoholat spaltet sich 1 Mol. Kohlenstoffdioxyd ab und der entstehende Körper ist nach der Formel



zusammengesetzt. Dieser sauerstofffreie Körper, welcher aus Alkohol in garbenförmig vereinigten Nadelchen vom Schmelzp. 100° krystallisirt, ist indessen *Benzylphenylbenzenylamidin*,



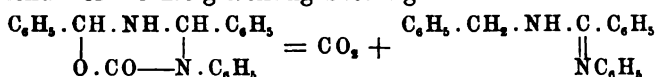
Dies wird bewiesen durch die Synthese dieser Base aus Benzanilidimidchlorid (1 Mol.) und Benzylamin (2 Mol.). Das entstehende Product hat denselben Schmelzp. 100° und dasselbe Molekulargewicht (gef. 288, 295, ber. 286). Analoge Basen wurden durch Einwirkung von Benzanilidimidchlorid auf o-Toluidin und Benzylanilin erhalten, nämlich *o-Tolylphenylbenzenylamidin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{NHC}_7\text{H}_7$ , Nadelchen vom Schmelzp. 110°, bezw. *Phenylbenzylphenylbenzenylamidin*,



(Schmelzp. 111°). Daß diese drei durch Synthesen erhaltenen Basen wirklich Amidine und keine Tetrahydrochinazolinderivate

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 1078. — <sup>2)</sup> JB. f. 1890, S. 1084.

sind, wurde durch ihr Verhalten gegenüber Reductionsmitteln bewiesen, da die Toluidinverbindung bei Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung o-Toluidin und Benzylanilin lieferte, welche durch ihre Phenylsulfonverbindungen nachgewiesen wurden. Die Benzylanilinverbindung lieferte bei gleicher Behandlung ausschliesslich Benzylanilin. Sowohl die synthetisch mit Benzylamin erhaltene als auch die aus dem Carbanilidoprodukt erhaltene Base lieferten bei der Reduction Benzylamin, Benzylanilin und Anilin. Methylbenzanilin giebt mit Benzanilidchlorid *Benzylmethylphenylbenzenylamidin* (Base II.),  $C_6H_5.C(NC_6H_5)N(CH_3)C_7H_7$ , vom Schmelzp.  $67^\circ$ , welches isomer ist mit dem durch Methylierung des aus dem Carbanilidoprodukt erhältlichen *Phenylmethylbenzylbenzenylamidins* (Base I.),  $C_6H_5C.N(C_7H_7)N(CH_3)(C_6H_5)$ , vom Schmelzp.  $90,5^\circ$ . Diese Base I. wird durch Reduction in Dibenzylamin und Methylanilin, durch Salzsäure in Benzoësäure, Methylanilin und Benzylamin zerlegt, während die Base II. durch Reduction in Benzylanilin und Methylbenzylamin, durch Salzsäure in Benzoësäure, Anilin und Methylbenzylamin gespalten wird. Durch Anlagerung von Brom wird aus der Base I. die Verbindung  $C_{12}H_{19}N_2Br.HBr$  erhalten, welche das Hydrobromid eines einfach bromirten Körpers darstellt. Das nach Abspaltung von 1 Mol. HBr entstandene Product stellt schön opalisirende, bei  $102^\circ$  schmelzende Blättchen dar. Das substituierende Brom ist wahrscheinlich nicht in einen Phenylkern eingetreten. Die Constitution des eingangs erwähnten Carbanilidoproductes, aus welchem durch Abspaltung das Benzylphenylbenzenylamidin entsteht, ist entsprechend der Formelgleichung bestätigt:



Der nach Goldschmidt bei Einwirkung von Phenylisocyanat auf das N-Benzylbenzalldoxim entstehende, bei  $167^\circ$  schmelzende Körper konnte trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht erhalten werden. *Hr.*

Walter Dollfus. Berichtigung über Hydrozimmtalldoxim<sup>1)</sup>. — Der von dem Verfasser gelegentlich seiner Veröffentlichung über die Aldoxime<sup>2)</sup> beschriebene Hydrozimmtaldehyd, welcher nach den Angaben von Etard<sup>3)</sup> durch Behandlung von Propylbenzol mit Chromylchlorid erhalten worden war, ist, wie v. Miller<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1970—1972. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 1908. — <sup>3)</sup> JB. f. 1878, S. 319; f. 1881, S. 234. — <sup>4)</sup> JB. f. 1890, S. 1294.

nachgewiesen hat, nicht Hydrozimmtaldehyd, sondern das isomere Benzylmethylketon. Das beschriebene Hydrozimmtalldoxim ist demnach das isomere Benzylmethylketoxim. Das wirkliche *Hydrozimmtalldoxim*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:NOH$ , bildet sich beim Digeriren von Hydrozimmtaldehyd mit alkalischer Hydroxylaminlösung und krystallisirt aus Alkohol und Aether in langen Prismen vom Schmelzp. 93 bis 94,5°. Ein Acetat vermag das Oxim im Gegensatz zum Zimmtalldoxim nicht zu bilden. Vielmehr geht es bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid sofort in *Hydrozimmtsäurenitril* über. *Hr.*

Ernst Beckmann. Zur Kenntniss des Salicylaldoxims <sup>1)</sup>. — Nach Versuchen von Claisen <sup>2)</sup> geht Salicylaldoxim beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr in Salicylamid über. Diese Angabe wurde bestätigt. Es tritt jedoch die Bildung des Amids nicht ein, wenn man mit Acetylchlorid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade kocht, so daß die entstehende Salzsäure entweichen kann. Es bildet sich hierbei die Acetverbindung des Salicylnitrils in Form eines Oeles, dessen ätherische Lösung nach dem Schütteln mit Sodalösung Salicylnitril vom Schmelzp. 92° hinterläßt. In gleicher Weise bildet sich diese Acetverbindung, wenn man das Oxim mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid fünf Stunden am Rückflusskühler kocht. Wird Salicylaldoxim mit Benzoylchlorid über der Flamme erhitzt, so erfolgt lebhafte Reaction und aus der fest werdenden Masse lassen sich durch Behandlung mit Natronlauge und Aether Nadeln vom Schmelzp. 105° gewinnen, welche sich als *Benzoylsalicylnitril*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CN \\ \diagdown \\ OCOC_6H_5 \end{smallmatrix}$ , ausweisen. Daß die Hydroxylgruppe des Kerns benzoylirt ist, folgt daraus, daß die Substanz mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Natriumalkoholat spaltet sofort den Benzoësäurerest als Aethylbenzoat ab. Zu dem beschriebenen Product gelangt man auch durch Benzoylirung des Salicylnitrils. Die Reaction zwischen Benzoylchlorid und Salicylaldoxim kann auf einer früheren Stufe festgehalten werden, wenn die Lösung des Oxims im Chlorid, welche alsbald Krystalle des Salicylaldoximhydrochlorids (Schmelzp. 152 bis 153°) abscheidet, bis auf 60° erwärmt wird. Hierbei lösen sich die Krystalle unter reichlicher Salzsäureentwicklung auf. Wird nunmehr mit Aether aufgenommen, so hinterläßt derselbe beim Verdunsten schwer lösliche Nadeln vom Schmelzp. 117°. Diese sind *Oximidobenzoylsalicylaldoxim*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CHNOCOC_6H_5 \\ \diagdown \\ OH \end{smallmatrix}$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2621—2631. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 138.

Molekulargewicht 253, 243, 249 (ber. 241). Die Substanz krystallisirt aus Eisessig in stark glänzenden, glimmerartigen, dünnen Blättchen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün, auf Wasserzusatz braunroth gefärbt. Natronlauge löst den Körper erst beim Erwärmen, durch Behandlung mit Natriumalkoholat wird Salicylaldoxim regenerirt. Erhitzen der Substanz für sich liefert Salicylnitril, Erhitzen mit Benzoylchlorid das oben erwähnte benzoylirte Salicylnitril. Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der erwähnten Nitrilbildung zunächst eine Benzoylirung der Oximidogruppe stattfindet und das Nitril durch Austritt von Benzoësäure entsteht. Das isomere *Phenolbenzoyl-*

*salicylaldoxim*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:NOH \\ \diagdown \\ OCOC_6H_5 \end{smallmatrix}$ , wird aus Benzoylsalicylaldehyd und Hydroxylamin gewonnen. Aus Aether und Ligroin bildet dasselbe röthliche Krystallnadeln, welche durch Waschen mit Benzol auf einer Thonplatte weiß werden und bei 130° schmelzen. Molekulargewicht 251, 252 (ber. 241). *Dibenzoylsalicylaldoxim*,

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} CHNOCOC_6H_5 \\ \diagdown \\ OCOC_6H_5 \end{smallmatrix}$ , bildet sich beim Schütteln von Salicylaldoxim (1 Thl.) in 10proc. Natronlauge (10 Thle.) gelöst mit Benzoylchlorid (2 Thle.). Die abgeschiedene feste Verbindung wird aus heißem Alkohol in zarten Nadelchen erhalten, welche bei 126° schmelzen. Molekulargewicht 373, 376, 371 (ber. 345). Dieselbe Verbindung entsteht auch aus den vorbeschriebenen, einfach benzoylirten Salicylaldoximen durch Behandlung in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid. — Die Benzylirung des Salicylaldoxims nach Japp und Klingemann<sup>1)</sup> ergab außer dem einfach in der Oximgruppe benzylirten Product eine aus der Mutterlauge allmählich fest werdende Substanz, welche bei 34° schmilzt und nach ihrem Molekulargewichte (gef. 303, 313, ber. 317) das *Di-*

*benzylsalicylaldoxim*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CHNOC_7H_7 \\ \diagdown \\ OCOC_6H_5 \end{smallmatrix}$ , ist. — Auf Oximido-benzylsalicylaldoxim wirkt Benzoylchlorid erst beim Erhitzen ein. Kocht man mehrere Stunden mit einem geringen Ueberschuß des Chlorids, so bilden sich nach dem Erkalten concentrisch angeordnete Nadeln, welche bei 47° schmelzen. Die entstandene Benzoylverbindung ist der *O-Benzyläther* des *Phenolbenzoylsalicyl-*

*aldoxims*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CHNOC_7H_7 \\ \diagdown \\ OCOC_6H_5 \end{smallmatrix}$ . Molekulargewicht 325, 330 (ber. 331). Eine Umlagerung des Benzyläthers konnte nicht bewirkt werden. Bringt man den früher<sup>2)</sup> beschriebenen Stickstoffbenzyl-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 247, 201. — <sup>2)</sup> JB. f. 1890, S. 1077.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.



äther des Salicylaldoxims mit einem Ueberschuß (4 Mol.) von Benzylchlorid zusammen und erwärmt gelinde, so findet unter Aufschäumen Salzsäureentwicklung statt. Aus der ätherischen Lösung scheidet Petroläther einen weissen Körper ab, der durch Umkrystallisiren aus Eisessig in Nadelchen vom Schmelzp.  $114^{\circ}$

übergeht. Derselbe ist *Benzoylbenzylsalicylamid*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ .

Molekulargewicht 341, 356, 351, 362 (ber. 331). Es hat demnach Umlagerung stattgefunden, wie dadurch bewiesen wird, daß die Substanz auf Zusatz von Natrium in Alkohol Aethylbenzoat und *Benzylsalicylamid*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , liefert, welches aus Aether

in rechteckigen Täfelchen vom Schmelzp.  $134^{\circ}$  gewonnen wird. Dasselbe giebt rothviolette Färbung mit Eisenchlorid und beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $180^{\circ}$  Phenol neben salzsaurem Benzylamin. In gleicher Weise giebt Acetylchlorid mit dem Stickstoffäther die analoge Acetylverbindung, *Acetylbenzylsalicylamid*,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CONHC}_7\text{H}_7 \\ \text{OCOCH}_3 \end{smallmatrix}$ , welches aus Aether weisse, watte-

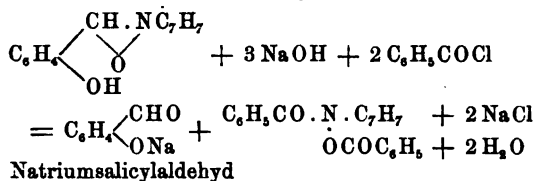
artige Nadelchen vom Schmelzp.  $102^{\circ}$  bildet und beim Behandeln mit Natrium und Alkohol Benzylsalicylamid liefert. Dasselbe Product läßt sich mit Hülfe von Essigsäureanhydrid darstellen. Das wirkliche *Benzoylderivat* des *Stickstoffbenzylsalicylaldoxims* kann erhalten werden durch Behandlung des oben beschriebenen Benzoylsalicylaldoxims mit  $\beta$ -Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusatz von Natriumcarbonat. Das Reactionsproduct bildet aus Alkohol oder Benzol weisse Nadeln vom Schmelzp.  $150^{\circ}$ . 15 Minuten dauerndes Kochen mit 10proc. Natronlauge spaltet die Verbindung in Benzoësäure und Stickstoffbenzylsalicylaldoxim. Behandelt man dieses Benzoylderivat mit Benzoylchlorid bei Siedehitze, so erfolgt auch hier Umlagerung unter Entstehung der früher erwähnten Benzoylderivate des Benzylsalicylamids. Um die Phenolhydroxylgruppe des Stickstoffäthers, ohne dessen gleichzeitige Umlagerung, zu benzoyliren, wurde nach der Methode von Schotten und Baumann Benzoylchlorid zur alkalischen Lösung des Stickstoffäthers gegeben. Das hierbei entstehende Oel geht beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung langsam in drusenförmig angeordnete Täfelchen vom Schmelzp. 96 bis  $97^{\circ}$  über. Dieser Körper ist das

*Dibenzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot C_7H_7 \begin{smallmatrix} \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ . Bei der

Verseifung der Substanz mit Natrium und Alkohol entsteht nicht

der erwartete Stickstoffäther, sondern  $\beta$ -*Benzoylbenzylhydroxylamin*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot C_7H_7$ , welches aus Aether und Benzol in Nadeln

krystallisirt und bei 106 bis 107° schmilzt. Aus dem zuletzt erwähnten Körper entsteht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120 bis 130° neben  $\beta$ -Benzylhydroxylamin nur Benzoëssäure. Der bei Behandlung des N-Benzylsalicylaldoxims mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung sich abspielende Vorgang läßt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Die Bildung von Natriumsalicylaldehyd ist noch durch einen besonderen Versuch erwiesen worden. Hr.

Nach Messungen von F. Stoeber<sup>1)</sup> krystallisirt der *Disalicylaldehyd*,  $C_{14}H_{10}O_3$ , monosymmetrisch. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 0,7143:1:1,6612$ ; der Winkel  $\beta = 58^\circ 51'$ . Beobachtete Formen sind  $p = \{111\} + P$ ,  $o = \{111\} + P$ ; gemessene Winkel:  $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 37^\circ 16'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 107^\circ 11'$ ;  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 70^\circ 48'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 51^\circ 34'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 109^\circ 11'$ ;  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = 72^\circ 48'$ . An einzelnen Krystallen sind die beiden Pyramiden im Gleichgewicht ausgebildet; andere zeigen die Pyramide  $+ P$  als kurzes Prisma, und wieder andere sind parallel der Kante  $(111):(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  lang prismatisch. Die Flächen von  $-P$  sind stark glänzend, zeigen aber, besonders an den großen Krystallen, nicht selten kleine, wellige Unebenheiten;  $+P$  ist weniger glänzend, im Allgemeinen aber vollkommener eben als  $-P$ . Die Doppelbrechung ist ziemlich stark. Wt.

Heinrich Goldschmidt und W. H. van Rietschoten. Ueber das Verhalten aromatischer Aldoxime gegen Isocyanate<sup>2)</sup>. — Den Antialdoximen, welche sich von fünfgliedrigen Ringssystemen ableiten, dem Furfurantialdoxim und dem Thiophen-antialdoxim, kommt, wie Goldschmidt und Zanoli<sup>3)</sup> beobachtet haben, die Eigenthümlichkeit zu, daß sie bei der Addition der *Homologen* des Phenylisocyanats (nicht bei der Addition dieses

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 21, 342. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2087—2100. — <sup>3)</sup> Ber. 25, 2573.

Körpers selbst) ihre Configuration ändern und Derivate der Synaldoxime liefern. Es wurde deshalb untersucht, ob nicht auch vom Benzol derivirende Antialdoxime dieses auffällige Verhalten zeigen. Das Resultat dieser Untersuchung war, daß der Uebergang eines Antialdoxims in das isomere Synaldoxim durch Verbindung mit einem Homologen des Phenylcyanates auch in der Benzolreihe möglich ist, allerdings wurde bisher diese Erscheinung nur an der Combination p-Anisantaldoxim-p-tolylcyanat beobachtet. — Der von Beckmann<sup>1)</sup> beobachtete Uebergang des Additionsproductes von Phenylcyanat und Benzsynaldoxim beim Umkrystallisiren aus warmem Aether in eine isomere Verbindung, welche gleichfalls ein Derivat des Synaldoxims ist, läßt sich bei den meisten Additionsproducten von Isocyanaten an Synaldoxime nachweisen. Diese Art von Isomerie ist jedoch nicht auf die Synaldoxime beschränkt, da auch das m-Nitrobenzantaldoxim bei Einwirkung von Phenyl- sowie von p-Tolylcyanat je zwei Additionsproducte liefert. a) Die *p-Anisaldoxime*. Bei Einwirkung von Phenylcyanat auf eine ätherische Lösung von p-Anissynaldoxim scheidet sich das *erste Carbanilidoprodukt*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}$

$\text{NOCONH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , in hellgelben, bei 80° schmelzen- den Blättchen aus. Bei der rasch verlaufenden Spaltung des Körpers mit kalter, 5proc. Natronlauge wurde viel Diphenylharnstoff, Anilin, etwas Anissäurenitril und ziemlich viel Anissynaldoxim erhalten. Das *zweite Carbanilidoprodukt* entsteht beim Umkrystallisiren der zuerst entstehenden Verbindung aus warmem Aether. Es bildet weißse, büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 82° unter Gasentwicklung schmelzen. Bei der Spaltung mit Natronlauge wurde neben sehr wenig Diphenylharnstoff, Anissäurenitril in großer Menge, Anilin und sehr wenig Anissynaldoxim beobachtet. Das *Carbanilido-p-anisantaldoxim*,

$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{ON}$ , aus den Componenten in Benzollösung in der Wärme erhalten, scheint nur in einer Modification zu bestehen; es bildet zu Rosetten vereinigte, weißse Nadeln vom Schmelzp. 103°. Das *erste Carbo-o-toluido-p-anissynaldoxim*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}$

$\text{NOCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ , fällt auf Zusatz der berechneten Menge o-Tolylcyanat zu einer ätherischen Lösung des

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 1078.

p-Anissynaldoxims als ein grünlichweißes, aus flachen Prismen bestehender Niederschlag, der bei 81° schmilzt. Durch Erwärmen mit Aether geht die Verbindung in das *zweite Carbo-o-toluido-product* über, das in weißen, dendritisch verzweigten Nadelchen vom Schmelzpt. 98° krystallisirt. Das *Carbo-o-toluido-p-anisanti-aldoxim* bildet weiße, verzweigte Nadelchen vom Schmelzpt. 127°; dasselbe konnte nicht in einer isomeren Modification erhalten werden. Das *erste Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim* stellt einen aus hellgelben, schief abgeschnittenen, durchsichtigen Prismen bestehenden Niederschlag dar, der beim Erhitzen im Schmelzrohr zwischen 70 und 80° weiß wird und bei 106° unter Gasentwicklung schmilzt. Beim Kochen mit Aether entsteht das *zweite Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim*, das in langen, haarfeinen, drusenförmig angeordneten Nadeln krystallisirt, welche bei 106° unter Zersetzung schmelzen. Die ätherische Lösung des p-Anisanti-aldoxims färbt sich auf Zusatz der berechneten Menge p-Tolylcyanat gelb und es scheidet sich ein hellgelber Niederschlag aus, über welchem sich nach einiger Zeit in reichlicher Menge weiße Säulen bilden. Um den gelben Körper rein zu erhalten, wurde sofort nach dessen Entstehen abfiltrirt. Derselbe erwies sich, obgleich vom Antialdoxim ausgegangen war, durch alle seine Eigenschaften als das *erste Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim* und konnte durch Kochen in die zweite isomere Verbindung übergeführt werden. Bei Spaltung des Körpers mit Natronlauge konnte neben p-Ditolylharnstoff, p-Toluidin, Anissäurenitril viel Anissynaldoxim nachgewiesen werden. Aus der Mutterlauge des gelben Niederschlages schieden sich beim Eindunsten weiße, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 126° schmelzende Säulen aus. Dieser Körper ist das *Carbo-p-toluido-p-anisanti-aldoxim*, da unter seinen Spaltungsproducten mit Natronlauge das p-Anisanti-aldoxim nachgewiesen werden konnte. Die gleichzeitig entstehenden Einwirkungsproducte des p-Tolylcyanats auf das p-Anisanti-aldoxim treten in wechselnden Mengenverhältnissen auf. Wird die Lösung des Oxims zum Sieden erhitzt, so entsteht nur der Abkömmling des Antialdoxims, je concentrirter die Lösung ist, desto leichter erfolgt die Bildung des gelben Synaldoximderivates. b) o-Anisanti-aldoxim. Das *Carbanilido-o-anisanti-aldoxim*<sup>1)</sup> kann nur in einer Modification erhalten werden. Das *Carbo-o-toluido-o-anisanti-aldoxim* scheidet sich in weißen Krystallen vom Schmelzpt. 106° aus, wenn gleiche Molekeln Oxim

<sup>1)</sup> Goldschmidt und Ernst, JB. f. 1890, S. 1084 ff.

und o-Tolylcyanat in ätherischer Lösung vereinigt werden. Ein gleichzeitig entstehendes, nicht näher untersuchtes Oel ist vermuthlich ein Isomeres des bei 106° schmelzenden Körpers. Das *Carbo-p-toluido-o-anisantaldoxim* bildet farblose, durchsichtige Nadeln vom Schmelzp. 131° und liefert bei der Spaltung mit Natronlauge neben p-Ditolylharnstoff und p-Toluidin das gewöhnliche o-Anisantaldoxim. c) Die Cuminaldoxime. Bei der Untersuchung des Cuminantaldoxims konnten weder isomere Carbanilidoprodukte, noch auch der Uebergang in ein Derivat des Synaldoxims wahrgenommen werden. Folgende Additionsproducte wurden dargestellt: *Carbanilidocuminantaldoxim*, farblose, dicke Prismen vom Schmelzp. 89°. *Carbo-o-toluidocuminantaldoxim*, undeutlich ausgebildete Nadelchen, die bei 70° schmelzen. *Carbo-p-toluidocuminantaldoxim*, weißse Täfelchen vom Schmelzp. 115°. Das erste *Carbo-p-toluidocuminsynaldoxim* bildet hellgelbe Nadelchen, wird bei 70 bis 75° farblos und schmilzt bei 113°. Beim Umkrystallisiren aus warmem Aether entsteht das zweite *Carbo-p-toluidocuminsynaldoxim*, weißse Nadelchen vom Schmelzp. 120°. d) Die p-Nitrobenzaldoxime. Auch das p-Nitrobenzantaldoxim gab weder isomere Additionsproducte mit Cyanaten, noch lieferte es mit den Homologen des Phenylcyanates Derivate des Synaldoxims. Die Verbindungen der beiden p-Nitrobenzaldoxime mit Phenylcyanat sind schon früher beschrieben worden<sup>1)</sup>. *Carbo-o-toluido-p-nitrobenzantaldoxim* bildet gelbliche Nadeln, welche bei ungefähr 183° schmelzen. *Carbo-p-toluido-p-nitrobenzantaldoxim*, gelbliche, dünne Nadelchen vom Schmelzp. 154°. *Carbo-o-toluido-p-nitrobenzsynaldoxim*, gelbe, rhombische, in Aether sehr schwer lösliche Tafeln. Der Körper beginnt bei 100° sich zu zersetzen und schmilzt bei ungefähr 185° unter Aufschäumen. *Carbo-p-toluido-p-nitrobenzsynaldoxim*, durchsichtige, hellgelbe Blättchen, welche bei ungefähr 176° unter Aufschäumen schmelzen. e) Die m-Nitrobenzaldoxime. Die Anlagerungsproducte von Phenylcyanat und p-Tolylcyanat an m-Nitrobenzantaldoxim treten in zwei isomeren Modificationen auf, wie dies bezüglich mehrerer Synaldoxime bereits bekannt ist. Bezüglich der Erklärungsversuche dieser eigenartigen Isomerie wird auf die Abhandlung verwiesen. Das *Carbanilido-m-nitrobenzantaldoxim* wird in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 105° erhalten. Der Körper läßt sich aus warmem Alkohol unverändert umkrystalli-

<sup>1)</sup> Goldschmidt u. Kjellin, Ber. 24, 2547.

siren, bei längerem Kochen mit Alkohol wird er jedoch in die bei 139° schmelzende, in Gestalt kleiner, gelber, zugespitzter Nadelchen auftretende isomere Modification umgewandelt. Dieselbe Umwandlung erleidet der bei 105° schmelzende Körper beim Kochen mit Benzol, sowie beim Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung. Der bei 139° schmelzende Körper konnte direct erhalten werden, wenn äquivalente Mengen m-Nitrobenzantialdoxim und Phenylcyanat in Benzollösung kurze Zeit gekocht werden. Beide isomere Modificationen geben bei Spaltung mit Natronlauge m-Nitrobenzantialdoxim. *Carbo-p-toluido-m-nitrobenzantialdoxim* bildet kleine, durchsichtige, gelbe Nadeln, welche bei 96° schmelzen, alsdann wieder erstarren und bei 185° von Neuem flüssig werden. Unter den Bedingungen, welche für die Carbanilidoverbindung angegeben sind, lagert sich der Körper in gelbe, durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 132° um. Das *Carbo-o-toluido-m-nitrobenzantialdoxim* existirt nur in einer einzigen Form. Es bildet gelbliche Krystalle, welche nach vorheriger Sinterung bei 138° unter Gasentwicklung schmelzen. Das *Carbo-p-toluido-m-nitrobenzsynaldoxim* bildet einen aus mikroskopischen Nadelchen bestehenden, gelben Niederschlag, welcher bei 100 bis 103° sich zersetzt und bei 185° schmilzt. Hr.

K. Kopp<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe und deren Ueberführung in Stilbenderivate. Er erhielt den  $\beta$ -*Trithiosalicylaldehyd* durch Eintragen einer stark gekühlten Lösung von Salicylaldehyd (10 g) in Alkohol (15 ccm) in ein ebenfalls stark gekühltes Gemisch von alkoholischer Salzsäure (20 ccm) und Alkohol (80 ccm), wobei die Temperatur 5° nicht übersteigen darf, und zweistündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung bei — 10 bis — 12°. Aus der in der Kältemischung belassenen, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung krystallisirt der  $\beta$ -*Trithiosalicylaldehyd*,  $C_{21}H_{18}S_3O_3 \cdot 3C_2H_6O$ , in schönen, glänzenden, durchsichtigen, farb- und geruchlosen, sechseitigen, bei 210° schmelzenden Blättchen aus, welche 3 Mol. Krystallalkohol enthalten und an der Luft sehr leicht verwittern. In Aether löst sich der Körper etwas schwerer wie in Alkohol, in Benzol ist er fast unlöslich und krystallisirt daraus in kleinen, schlecht ausgebildeten Krystallen, welche kein Krystallbenzol enthalten. Während, wie Baumann und Fromm<sup>2)</sup> fanden, die  $\beta$ -Trithioaldehyde der aromatischen Reihe mit 1 Mol. Krystall-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 339. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 1431; JB. f. 1891, S. 1445.

benzol krystallisiren, besitzen die drei  $\beta$ -Trithiooxybenzaldehyde diese Eigenschaft nicht, krystallisiren aber mit 3 Mol. Krystallalkohol. Beim Kochen mit Natronlauge, worin er ebenso wie in Sodalösung leicht löslich ist, und besser noch mit alkoholischer Natronlauge wird der  $\beta$ -Trithiosalicylaldehyd zersetzt, von Kaliumpermanganat wird er leicht oxydirt. Seine alkoholische Lösung giebt beim Behandeln mit Jod stets wieder denselben Trithiosalicylaldehyd, wodurch, da alle bekannten  $\alpha$ -Trithioaldehyde nach Baumann und Fromm (l. c.) durch freies Jod sehr leicht in die  $\beta$ -Modification übergehen, nachgewiesen ist, daß der so gewonnene Trithiosalicylaldehyd die  $\beta$ -Modification ist. Mit Jodmethyl und Alkali den  $\beta$ -Trithiosalicylaldehyd in den von Baumann und Fromm (l. c.) beschriebenen  $\beta$ -Methyltrithiosalicylaldehyd überzuführen, gelang nicht, und ebenso wenig aus dem Salicylaldehyd neben dem  $\beta$ -Trithiosalicylaldehyd auch die  $\alpha$ -Modification zu erhalten. Die *Natriumverbindung des  $\beta$ -Trithiosalicylaldehyds*,  $C_{21}H_{15}S_3O_3Na_3$ , krystallisirt in glänzenden, schwach gelblich gefärbten, in Wasser sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer löslichen Blättchen. Die *Tribenzoylverbindung*,  $C_{42}H_{30}O_6S_3$ , bildet feine, weiße, bei  $218^\circ$  schmelzende, in Alkohol kaum, in Aether sehr schwer, in kaltem Chloroform und siedendem Benzol leicht lösliche Nadeln. Der *polymere Benzoyltrithiosalicylaldehyd* wird durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 10 proc. Lösung von Benzoylsalicylaldehyd in absolutem Alkohol als feinkörniger, unter Gelbfärbung bei 95 bis  $98^\circ$  schmelzender, in Aether und Alkohol sehr schwer, in Benzol etwas leichter, in Chloroform und Jodäthyl sehr leicht löslicher Niederschlag erhalten. Durch Behandeln mit Jod wird er in den benzoylirten  $\beta$ -Thiosalicylaldehyd übergeführt. Der analog dem  $\beta$ -Trithiosalicylaldehyd dargestellte  *$\beta$ -Trithio-m-oxybenzaldehyd*,  $C_{21}H_{18}S_3O_3 \cdot 3C_2H_5O$ , bildet leicht verwitternde, 3 Mol. Krystallalkohol enthaltende, farblose, bei  $212^\circ$  schmelzende, in Alkohol leicht, in Aether etwas schwerer, in Benzol sehr schwer lösliche Nadeln. Die *Tribenzoylverbindung*,  $C_{21}H_{15}(C_7H_5O)_3S_3O_3$ , krystallisirt in farblosen, bei  $146^\circ$  schmelzenden, in Chloroform leicht, in Alkohol und Aether schwer löslichen Nadeln. Der *polymere Thiomethyl-m-oxybenzaldehyd*,  $(C_8H_7SO)_x$ , wird durch Sättigen der alkoholischen Lösung von Methyl-m-oxybenzaldehyd mit Schwefelwasserstoff als rothgelb gefärbte, pflasterartige, in Alkohol schwer, in Aether leichter, in Benzol und Jodäthyl sehr leicht lösliche, bei  $90^\circ$  zusammensinternde und bei 95 bis  $97^\circ$  schmelzende Masse erhalten. Durch dreistündiges Erhitzen auf  $160^\circ$  oder auch durch

Behandeln mit Jod in einer Lösung von Jodäthyl wird er in den kurze, dicke, quadratische, 2 Mol. Krystallbenzol enthaltende, bei 147° schmelzende, in Benzol ziemlich leicht, in Alkohol und Aether schwerer, in Eisessig leicht lösliche Säulen mit abgestumpften Ecken bildenden  $\beta$ -*Trithio-methyl-m-oxybenzaldehyd*,  $C_{24}H_{24}S_3O_3 \cdot 2C_6H_6$ , übergeführt, welcher auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Methyl-m-oxybenzaldehyd in alkoholischer Salzsäure bei niederer Temperatur erhalten wird. Der in gleicher Weise, wie die o- und m-Verbindung, erhaltene  $\beta$ -*Trithio-p-oxybenzaldehyd*,  $C_{21}H_{18}S_3O_3$ , krystallisirt aus starkem Alkohol mit 3 Mol. Krystallalkohol, aus verdünntem Weingeist alkoholfrei in farblosen, sechsseitigen Nadeln, schmilzt bei 215° und ist in kaltem Benzol fast unlöslich. Der *benzoylirte*  $\beta$ -*Trithio-p-oxybenzaldehyd*,  $C_{42}H_{30}S_3O_6$ , wird einmal durch Benzoylirung von  $\beta$ -Trithio-p-oxybenzaldehyd in alkalischer Lösung und dann auch durch Behandeln von Benzoyl-p-oxybenzaldehyd in alkoholisch salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff in feinen, farblosen, bei 225° schmelzenden, in Chloroform sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer, in siedendem Benzol leichter löslichen Nadeln gewonnen. Der noch nicht beschriebene *Benzoyl-p-oxybenzaldehyd*,  $C_6H_4(OCOC_6H_5)CHO$ , durch Behandeln von p-Oxybenzaldehyd in einer Lösung von 10proc. Natronlauge mit Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Aether in schön ausgebildeten Säulen, welche sich in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol leicht lösen und bei 72° schmelzen. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine 10proc. Lösung wird er in den *polymeren Benzoylthio-p-oxybenzaldehyd*,  $(C_{14}H_{10}O_2S)_x$ , übergeführt, welcher eine schwach rosa gefärbte, pulverige, zwischen 96 und 98° schmelzende, in Chloroform und Jodäthyl leicht lösliche Masse darstellt und beim Behandeln mit Jod in einer Lösung von Jodäthyl wieder in den  $\beta$ -Trithiobenzoyl-p-oxybenzaldehyd übergeht. Die hier beschriebenen geschwefelten Oxybenzaldehyde und ihre Substitutionsproducte lassen sich durch Erhitzen für sich oder mit Metallen mehr oder weniger leicht in Dioxystilbene umwandeln. Das aus den Thioderivaten des Salicylaldehyds gewonnene  $\beta$ -o-Dioxystilben ist stereoisomer mit dem die  $\alpha$ -Modification darstellenden o-Dioxystilben von Tiemann und Harries<sup>1)</sup>. Dagegen ist das aus den Thioderivaten des p-Oxybenzaldehyds erhaltene p-Dioxystilben identisch mit dem

<sup>1)</sup> Ber. 24, 3175 und 3179; JB. f. 1891, S. 1459 ff.



von Elbs und Hoermann<sup>1)</sup> aus dem Dioxydiphenyltrichlor-äthan dargestellten Producte. Das beim Erhitzen des β-Trithio-salicylaldehyds und des amorphen, polymeren Thiosalicylaldehyds erhaltene β-o-Dioxystilben,  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ , wird bequemer durch Verseifen des weiter unten beschriebenen Dibenzoyl-o-dioxystilbens gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in flachen, durchsichtigen, bei 197° schmelzenden, in Aether und Benzol außerordentlich leicht, in Alkohol etwas schwerer löslichen Nadeln von schön blauvioletter Fluorescenz. Die Lösung des o-Dioxystilbens in Alkalien zeigt himmelblaue Fluorescenz. Beim Destilliren und ebenso beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 280 bis 300° verwandelt sich das β-o-Dioxystilben theilweise in die bei 95° schmelzende α-Modification von Tiemann und Harries (l. c.). Beide Modificationen lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf trennen, indem die α-Modification damit flüchtig, die β-Modification damit nicht flüchtig ist. Eine Umwandlung der bei 95° schmelzenden α-Modification in die bei 197° schmelzende β-Modification gelang auf keine Weise, woraus hervorgeht, dafs die α-Modification die stabilere Form des o-Dioxystilbens darstellt. Auch das einfache Stilben durch Erhitzen in eine isomere Verbindung überzuführen, gelang nicht, woraus sich schliesen läfst, dafs das gewöhnliche Stilben in seiner Constitution dem α-o-Dioxystilben entspricht. Das *Dibenzoyl-β-o-dioxystilben*,  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ , entsteht beim schnellen Erhitzen von β-Trithiobenzoylsalicylaldehyd in kleinen Portionen auf 295 bis 305° und ist völlig verschieden von der von Harries (l. c.) aus dem α-o-Dioxystilben dargestellten Benzoylverbindung. Es bildet farblose, bei 174° schmelzende, in Benzol leicht, in Aether schwerer, in Alkohol und Eisessig noch schwerer lösliche Nadeln und wird auch bei der Benzoylirung des β-o-Dioxystilbens in alkalischer Lösung erhalten. Es nimmt viel schwerer als das freie Stilben Brom auf, das dabei entstehende *Bromadditionsproduct*,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2$ , krystallisirt aus heifsem Benzol in feinen, farblosen, bei 176° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Das schon früher vom Verfasser<sup>2)</sup> beschriebene β-o-Dimethoxystilben,  $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ , welches aus dem polymeren Thiomethylsalicylaldehyd erhalten wird, liefert ein in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht

<sup>1)</sup> JB. f. 1889, S. 1441 ff.; siehe auch Elbs, dieser JB., S. 1073 ff.; J. pr. Chem. [2] 47, 66. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 601; JB. f. 1892, S. 1497 ff.

lösliches, bei 198° unter Zersetzung schmelzendes *Bromadditionsproduct*,  $C_{16}H_{16}O_2Br_2$ . Von den Derivaten des selbst nicht dargestellten, freien m-Dioxystilbens erhält man das *m-Dimethoxystilben*,  $(CH_3O)-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-(OCH_3)$ , durch Destillation

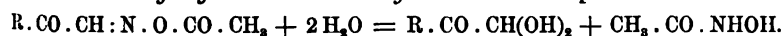
des polymeren Methylthio-m-oxybenzaldehyds mit einem grossen Ueberschuss von Eisenpulver in stark lichtbrechenden, rhombischen, bei 99 bis 100° schmelzenden, in heissem Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen Tafeln. Das durch Erhitzen von  $\beta$ -Trithiobenzoyl-m-oxybenzaldehyd auf 300° entstehende *Dibenzoyl-derivat des m-Dioxystilbens*,  $(C_7H_5O_2)-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-(C_7H_5O_2)$ , bildet weisse, glänzende, bei 160° schmelzende, in Benzol leicht,

in Aether schwerer, in Alkohol noch schwerer lösliche Nadeln und wird durch alkoholisches Kali schwerer verseift als wie die isomeren Dibenzoxystilbene der Ortho- und Para-Reihe. Das beim Erhitzen von p-Trithiooxybenzaldehyd sich bildende *p-Dioxystilben* ist mit dem von Elbs und O. Hoermann (l. c.) dargestellten völlig identisch. Das *Dibenzoyl-p-oxystilben*,  $(C_7H_5O_2)-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-(C_7H_5O_2)$ , durch rasches Erhitzen des hoch-

polymeren oder des  $\beta$ -Trithiobenzoyl-p-oxybenzaldehyds dargestellt, krystallisirt aus Benzol in farblosen, in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen, bei 238° schmelzenden Blättchen. Das vom Verfasser<sup>1)</sup> schon früher beschriebene *p-Dimethoxystilben* liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung ein sich in Form eines weissen Krystallpulvers abscheidendes *Bromadditionsproduct*,  $C_{16}H_{16}O_2Br_2$ . Wt.

Causse. Einwirkung von Aldehyden auf polyvalente Phenole, aromatische Acetale<sup>2)</sup>. — Resorcin reagirt auf Aldehyd wie ein einwerthiges Phenol unter Bildung von äthylirtem Resorcinacetal. Chloral und Glyoxylsäure liefern beide mit Resorcin dasselbe Glyoxylresorcinacetal. Pyrogallol führt zum Aethylpyrogallolacetal. Ldt.

G. Söderbaum. Eine neue Darstellungsweise der  $\alpha$ -Ketonaldehyde<sup>3)</sup>. — Verfasser hat beobachtet, dass sich die Acetylverbindungen der aromatischen Isonitrosoketone beim Kochen mit Wasser in *Ketonaldehydhydrat* und *Acethydroxamsäure* spalten lassen:



<sup>1)</sup> Ber. 25, 603; JB. f. 1892, S. 1497 ff.; siehe auch Elbs, dieser JB., S. 1073 ff.; J. pr. Chem. [2] 47, 68. — <sup>2)</sup> J. Pharm. Chim. 28; Chem. Centr. 64, II, 1002–1003. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 1015.

Nach dieser Methode wurden *p-Tolylglyoxal*, *p-Bromphenylglyoxal*, *p-Aethoxyphenylglyoxal* dargestellt. Diese Verbindungen sind durch ihre Oxime und Osazone näher charakterisirt worden. *K.*

Kolbe. Herstellung von Aldehydguajacolcarbonsäure und von Vanillin<sup>1)</sup>. Franz. Pat. Nr. 223 206 vom 25. Juli 1892. — Nach der Methode von Tiemann und Reimer wird Guajacolcarbonsäure mittelst Chloroform und Natronlauge in *Aldehydguajacolcarbonsäure* übergeführt, welche beim Erhitzen auf 180° unter Kohlensäureverlust in *Vanillin* übergeht. *Sd.*

C. F. Böhringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Vanillin<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 65 937 vom 18. December 1891. — Man stellt zunächst einen aromatischen Alkoholäther (Benzyläther) des Eugenols her, führt diesen durch Erhitzen mit Alkali in Isoeugenoläther, und darauf durch Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure in den Aldehydäther (*Vanillinbenzyläther*) über. Bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure zerfällt letzterer in *Vanillin* und das Chlorid des aromatischen Alkohols (Benzylchlorid). *Sd.*

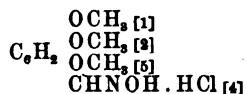
Rud. Wegscheider. Ueber Protocatechualdehyd und dessen Ueberführung in Piperonal<sup>3)</sup>. — Verfasser hat die Synthese des *Piperonals* mit Protocatechualdehyd (5 g) unternommen, indem er, nach vergeblichen Versuchen, dieselbe mit Trioxymethylen, sowie durch Einwirkung von Methylenjodid auf das Blei- resp. Quecksilbersalz herbeizuführen, den Aldehyd mit Aetzkali (6,3 g), Methylalkohol (10 ccm) und Methylenjodid (14,7 g) im Rohr erst auf 100°, schliesslich auf 140° längere Zeit erhitzte. Aus den festen Reactionsproducten wurde mit Wasserdämpfen eine sehr geringe Menge Piperonal übergetrieben, das am Geruch und Schmelzpunkt erkannt wurde. Ebenso konnte aus dem flüssigen Theil des Röhreninhalts durch Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Extracts bei 170° und 45 mm eine Fraction von hauptsächlich Piperonal erhalten werden. Die Gesamtmenge betrug 0,02 g und ergab mit Permanganat die Piperonylsäure. Die Darstellung des *Protocatechualdehyds* gelang in befriedigender Weise durch Behandeln von Piperonal mit überschüssigem Phosphor-pentachlorid und Erwärmen auf 108 bis 109°. Das Gemisch wurde dann mit viel Wasser versetzt, einige Zeit stehen gelassen und dann gekocht. Der Aetherauszug enthielt schliesslich etwa 80 Proc. Protocatechualdehyd. Ein Versuch, den Aldehyd aus

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 114. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 211. — <sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 14, 382—389.

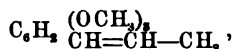
Opiansäure darzustellen, mislang. Der Schmelzpunkt des Aldehyds wurde zu 153 bis 154° gefunden; er löst sich in 20 Thln. kalten, 3 Thln. warmen Wassers. Das Bleisalz konnte als hellgelber, krystallinischer Körper erhalten werden, der 1 Mol. Wasser enthält. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 174 bis 175°, das, in alkoholischer Lösung gekocht, in ein zweites, wahrscheinlich stereoisomeres Hydrazon vom Schmelzp. 121 bis 128° übergeht. Letzteres verwandelt sich jedoch wieder beim Stehenlassen mit kaltem Wasser oder rasch beim Kochen mit Wasser in das erste Hydrazon zurück.

*Ldt.*

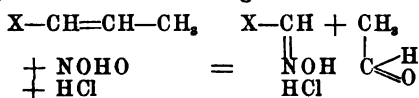
Rudolf Fabinyi. Ueber eigenthümliche Isomerie-Erscheinungen<sup>1)</sup>. — R. Fabinyi berichtet über eigenthümliche Isomerie-Erscheinungen bei dem salzsauren Asarylalldoxim:



Er erhielt dieses aus dem Asaron,



durch Einwirkung von Alkohol, Salzsäure und Amylnitrit unter gleichzeitiger Oxydation der Propenylgruppe zur Aldehydgruppe und Oximirung derselben nach folgender Gleichung:



Setzte er zu der alkoholischen Lösung des Asarons zuerst Amylnitrit und dann vorsichtig alkoholische Salzsäure, so erhielt er das salzsaure Asarylalldoxim in gelblichgrün gefärbten Prismen vom Schmelzp. 159,4°. Wurde dagegen die salzsaure alkoholische Lösung mit Amylnitrit versetzt, so resultirt ein rother Körper von gleicher Zusammensetzung, aus Eisessig krystallisirt ziegelrothe, im reflectirten Lichte blau und roth irisirende Prismen bildend, welcher bei 161,6° schmilzt. Beide Salze werden durch Wasser zerlegt (die gelbgrünen etwas schneller). Die erhaltenen Oxime sind etwas verschieden gefärbt, lassen sich jedoch durch wiederholtes Krystallisiren auf annähernd gleichen Schmelzpunkt bringen (138,1° aus der gelben, 138,6° aus der rothen Modification), beide sind monomolekulare Asarylalldoxime. Beide Oxime geben dieselbe Acetylverbindung von fast genau identischem

<sup>1)</sup> Zeitschr. physik. Chem. 12, 5.

Schmelzpunkte, die ein und dasselbe Asarylaldoxim zurückliefern. Ganz ähnlich entsteht durch Einwirkung von alkoholischem BrH auf das Gemisch von Amylnitrit und Asaron in Alkohol ein bei 163,7° schmelzendes Salz von gelblich hellbrauner Farbe, dagegen bei Anwendung der Reagentien in umgekehrter Reihenfolge ein bei 161,9° schmelzendes Salz von hell weinrother Bronzefarbe. Dem entsprechen zwei Sulfate, das eine olivengrün und bei 143° schmelzend, das andere zwiebelroth vom Schmelzp. 146,6°. Nach dem Verfasser liegen in diesen Salzen labile Modificationen ein und derselben Antiform vor. Ihre grüngelbe, resp. rothe Farbe verschwindet immer mehr beim wiederholten Umkrystallisiren, um in eine rein goldgelbe Farbe überzugehen; diese stabile Modification kann auch direct durch Einleiten von HCl-Gas in die ätherische Lösung der Oxime von verschiedener Herkunft erhalten werden. Der Verfasser nimmt an, daß kleine Verschiebungen im Gleichgewicht der Atome im Molekül die Ursache dieser eigenthümlichen Isomerien bilden, und glaubt, daß dieses in der Verschiedenheit des Energieinhaltes zu Tage treten würde. *Mg.*

### Ketone.

L. Claisen. Einige Bemerkungen über das Verhalten der Oxymethylenverbindungen<sup>1)</sup>. — Die Aufspaltung der inneren Lactonbildung der Cumalinsäure führt, wie v. Pechmann (Ann. Chem. 273, 164) nachgewiesen, zu Derivaten, die sich von der Oxymethylenglutaconsäure und nicht von der Formylglutaconsäure ableiten. So wird z. B. durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäure aufser den Carboxylwasserstoffen auch der des Hydroxyls der Oxymethylengruppe durch Methyl vertreten. In gleicher Weise hat v. Pechmann auch Oxymethylencampher, ätherificirt. Dies bildet eine Bestätigung für die vor längerer Zeit vom Verfasser ausgesprochene Ansicht, daß die Formylderivate der Säureäther und Ketone nicht den einwerthigen Formylrest  $\text{—COH}$ , sondern die zweiwerthige Gruppe  $\text{=CH(OH)}$  enthalten und daher als Oxymethylenverbindungen zu bezeichnen sind. Verfasser hat die Esterbildung der Oxymethylenverbindungen gleichfalls studirt. Es waren zwei Modificationen vom Benzoat des *Oxymethylencamphers* beobachtet worden. Es wurde zu ihrem Studium sowohl directe Einwirkung von Benzoyl-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 725—729.

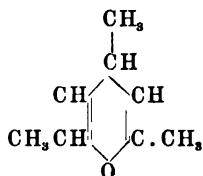
chlorid, als auch die Schotten-Baumann'sche Methode und endlich successive Behandlung mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid versucht. Bei letzterer Methode ist, wenn nicht intensive Kühlung in Anwendung gebracht wird, Alkohol auszuschließen, sonst entsteht neben Benzoäther der Aethylester des Oxymethylencamphers. Dies erklärt sich dadurch, daß das Natriumäthylat sich mit dem Benzoylchlorid umsetzt, während der Ueberschuß des letzteren mit Alkohol in Reaction tritt und so durch die auftretende Salzsäure die Esterificirung bewirkt. Einwirkungen von Benzoëster auf Oxymethylencamphernatrium oder von Natriumäthylat auf Oxymethylencampherbenzoësäureester erscheinen durch experimentelle Prüfung ausgeschlossen. Der *Methylester* des *Oxymethylencamphers* wurde durch Sättigen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung als fester Körper erhalten. Die Verbindungen  $\text{CO} \cdot \text{C(R)} : \text{CH(OH)}$  lassen sich ebenso esterificiren. Aus dem einfachen Oxymethylenaceton entstand jedoch nur Triacetylbenzol. Die Ester des Oxymethylencamphers und verwandter Verbindungen entstehen ferner aus den Natriumsalzen mit Alkyljodiden und aus den Chloriden mit Natriumalkylaten bezw. Phenolaten. Der *Phenyläther* des Oxymethylencamphers (Schmelzp.  $214^{\circ}$  bei 13 mm) wurde dargestellt. Aus Chlorid und Natriumsalz entsteht leicht das *Anhydrid* des Oxymethylencamphers (Schmelzp. 188 bis  $189^{\circ}$ ). X.

L. Claisen. Oxymethylencampher<sup>1)</sup> (Berichtigung). — In des Verfassers Arbeit über Oxymethylencampher (s. vorst. Ref.) findet sich durch ein Versehen angegeben, daß v. Pechmann (Ann. Chem. 273, 167) den krystallisirenden Methyläther dieser Substanz als Oel beschrieben hätte. v. Pechmann's Angabe bezieht sich jedoch, wie aus der Beschreibung der Versuchsbedingungen ersichtlich ist, auf den auch vom Verfasser als Oel beschriebenen Aethyläther. X.

Felice Garelli. Ueber ein vom Dihydrocollidindicarbonsäureäther sich ableitendes Keton<sup>2)</sup>. — Bei der Behandlung des von Hantzsch dargestellten Dihydrocollidindicarbonsäureäthers mit wässriger Salzsäure entsteht neben Dihydrocollidin und anderen noch nicht näher untersuchten basischen Substanzen auch eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$  und den Eigenschaften eines Ketons. Nach Hantzsch ist aber diesem ketonartigen Körper noch eine andere Verbindung der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  beigemischt. Verfasser stellt fest, daß diese ketonartige

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1173. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 569.

Substanz bei nochmaliger Behandlung mit verdünnter Salzsäure ein reines Präparat von der Formel  $C_8H_{12}O$  darstellt und bei  $208^\circ$  siedet. Die von Hantzsch für diese Substanz vermuthete Constitution



hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da die Ketonnatur derselben doch durch die Reactionen mit Bisulfit, Phenylhydrazin und Hydroxylamin zu sehr ausgeprägt ist. Das *Oxim* schmilzt bei  $76^\circ$  und löst sich langsam in Kalihydrat, besser in Acetanhydrid und Acetylchlorid. Die Oxydation dieses Ketons geht mit großer Leichtigkeit vor sich, denn eine alkalische Permanganatlösung wird schon in der Kälte entfärbt. Unter den Oxydationsproducten konnte keine Essigsäure nachgewiesen werden. Die Verbindung  $C_8H_{12}O$  vereinigt sich mit Benzaldehyd, wenn man molekulare Mengen derselben und des Aldehyds in alkoholischer Lösung mit einer Spur von Natriumäthylat mischt. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst grünlich, dann violett und später rothbraun. Nach 24 Stunden destillirt man den Alkohol ab und mischt den Rückstand mit Wasser, wobei ein Oel ausfällt, das sich alsbald, besonders nach dem Ansäuern, in eine gelatinöse Masse verwandelt. Die Condensation gelingt auch in wässriger, alkalischer Lösung, wobei die Ausbeute eine bessere und das Product ein reineres ist. Das Condensationsproduct krystallisirt aus Petroläther in schönen Rosetten, Schmelzp.  $99^\circ$ , und hat die Zusammensetzung  $C_{15}H_{16}O$ . Dasselbe enthält noch eine Ketongruppe, da es mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt. Das *Oxim*,  $C_{15}H_{17}NO$ , ist in Petroläther wenig löslich und schmilzt bei  $133$  bis  $134^\circ$ . Die Eigenschaften dieses Oxims weichen jedoch insofern von denen eines Oxims ab, als es in Alkali unlöslich ist und keine Acetverbindung liefert. Verfasser giebt daher dem Oxim die Constitution, wie sie von Stockhausen und Gattermann<sup>1)</sup> für andere Oxime angenommen wird. Das *Hydrazon*,  $C_{11}H_{16}N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , krystallisirt aus einer Mischung von Petroläther und Essigäther in kleinen, gelben Nadeln, Schmelzp.  $180^\circ$ . Bei der Oxydation des Condensationsproductes  $C_{15}H_{16}O$  mit Per-

<sup>1)</sup> Ber. 25, 3535.

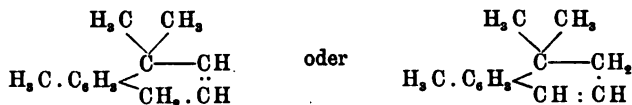
manganat wurde Benzoëssäure und eine kleine Menge Essigsäure erhalten.

K.

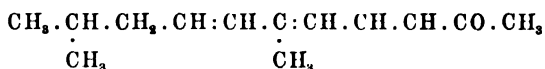
F. Tiemann und P. Krüger. Ueber Veilchenaroma<sup>1)</sup>. — Zum Studium des *Veilchenaromas* wurde *Iriswurzel* verarbeitet und zwar zunächst mit Aether extrahirt. Der Aetherextract der Wurzel enthält folgende nicht oder schwer flüchtige Bestandtheile: Myristinsäure, Irogenin, Iridinsäure, Ester der Oelsäure und Myristinsäure und einen noch nicht näher untersuchten Alkohol. Unter den mit Wasserdampf flüchtigen Bestandtheilen des Aetherextractes findet sich das wohlriechende Oel der Iriswurzel, viel Myristinsäure und Myristinsäuremethylester, wenig Oelsäure und ein Ester derselben, Oelsäurealdehyd, und übelriechende, vielleicht alkoholartige Körper, die nicht näher untersucht sind. Aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Antheil des ätherischen Irisextractes wird das *Irisaroma* als ein Keton von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{20}O$ , *Iron* genannt, von den übrigen Bestandtheilen getrennt, abgeschieden. Dasselbe ist ein Oel, das rechts dreht und unter 16 mm Druck bei  $144^{\circ}$  siedet. Es liefert ein Oxim und ein Phenylhydrazon. Das reine *Iron* riecht scharf und im concentrirten Zustande anscheinend ganz anders als Veilchen, der Veilchengeruch tritt aber hervor, wenn man *Iron* in viel Alkohol löst und das Lösungsmittel an der Luft verdunsten läßt. Wird *Iron* mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, so spaltet es 1 Mol. Wasser ab und geht in den Kohlenwasserstoff *Iren*,  $C_{13}H_{18}$ , über. *Iron*, mit Oxydationsmitteln behandelt, liefert im Wesentlichen ein Gemenge von niederen Fettsäuren, während *Iren*, mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat behandelt, Producte liefert, die in einfachen Beziehungen zu dem Kohlenwasserstoff stehen. Unter diesen ist zuerst zu nennen das *Trioxydehydroiren*,  $C_{13}H_{16}O_3$ , das in alkalischer Lösung mit Permanganat *Irogenondicarbonsäure*,  $C_{13}H_{14}O_3$ , liefert, die bei weiterer Oxydation in *Irogenontricarbonsäure*,  $C_{13}H_{12}O_7$ , übergeht. Wird *Iren* zuerst mit schwachen, dann mit starken Oxydationsmitteln behandelt, so entsteht als Endproduct *Ioniregentricarbonsäure*,  $C_{12}H_{12}O_6$ . Von dieser Säure wurde der Trimethylester, das Anhydrid und die Imidsäure,  $C_{12}H_{11}NO_4$ , dargestellt. Das Silbersalz dieser Säure liefert bei der trockenen Destillation *Dimethylhomophthalsäureimid*. Nach den bisherigen Ergebnissen sind die Oxydationsproducte des Irens auf einen Kohlenwasserstoff der Formel  $C_{13}H_{16}$  zurückzuführen (*Dehydroiren*), für den die beiden folgenden Formeln in Frage kommen:

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2675—2708.

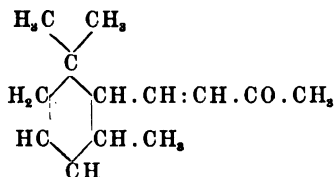




Dehydroiren leitet sich von einem dihydrierten, Iren von einem tetrahydrierten Naphthalin ab, welche beide zwei mit einander verbundene Ringe enthalten. Von den drei im Iren enthaltenen Methylgruppen sind zwei an ein Kohlenstoffatom gebunden, die dritte gehört dem zweiten Ringe an. Iren ist als Dehydroiren aufzufassen, in welchem eine der drei doppelten Bindungen seines Benzolkernes durch zwei Wasserstoffatome zu einfachen Bindungen aufgelöst sind. Die im Iren mit einem Ringe verbundene offene Kette schließt sich erst beim Uebergange von Iren in Iren. An der Bildung des zweiten Irenringes ist die Gruppe  $\text{COCH}_3$  des Irens theilhaftig, von welcher das alleinstehende Methyl in dem dadurch charakterisirten dihydrierten Benzolringe des Irens herkommt. Der ursprüngliche Irenring kann daher nur derjenige im Iren befindliche Ring sein, der durch zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Methyle gekennzeichnet ist. Synthetische Versuche haben weitere Aufschlüsse gegeben. *Citral*, mit Aceton und Barytwasser mehrere Tage geschüttelt, condensirt sich und liefert ein Keton der Formel  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ , *Pseudoionon* genannt, welches beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren in ein isomeres Keton, das *Ionon*, übergeht. Ionon besitzt einen frischen Blumengeruch, der an den Geruch der Veilchen und zugleich an den der Weinblüthe erinnert und in starker Verdünnung am deutlichsten hervortritt. Ionon geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoff unter Wasserabspaltung in den Kohlenwasserstoff *Ionon*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ , über. Bei der Oxydation des Ionons mit Chromsäure entstehen: *Ionogenonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , *Ionogendicarbonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , *Ioniregentricarbonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , und *Ionigenalid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Bei der directen Oxydation des Ionons mit Kaliumpermanganat wird *Ionegenontricarbonsäure*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_7$ , erhalten. Ioniregentricarbonsäure wird auch direct aus dem Ionon erhalten, wenn man dasselbe zuerst mit schwachen, dann mit starken Oxydationsmitteln behandelt. Das Pseudoionon ist ein ungesättigtes aliphatisches Keton der Formel:



Dem Ionon wird die folgende Constitutionsformel ertheilt:

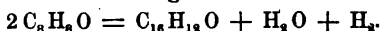


Auch für das Ionen, Dehydroionen, für das Iren, Dehydroiren, sowie für die Oxydationsproducte des Ionens werden Constitutionsformeln aufgestellt. Das Iren unterscheidet sich von dem Ionon so, wie das Iren vom Ionen. Die beiden einander so ähnlichen Ketone sind structurisomer und nicht verschiedene stereochemische Configurationen eines und desselben Ketons. Der Geruch des Irens und Ionons ist nahezu gleich und auch vom Geruch des Veilchenaromas nicht verschieden, es ist daher zu vermuthen, daß diese Substanzen oder deren optisch active Modificationen in den Veilchen enthalten sind. Die Entscheidung darüber steht noch aus. Pflanzliche Riechstoffe sind nach diesen Untersuchungen nicht nur unter den Abkömmlingen der hydrierten Cymole zu suchen, sondern auch unter den Derivaten von Terpenen mit anders constituirten und namentlich an einem Kohlenstoffatom dimethylirten Ringsystemen. Ld.

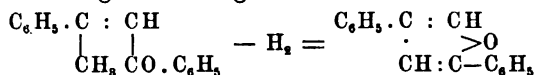
C. Engler und L. Dengler. Die Condensation des Acetophenons durch Erhitzen für sich und mit Chlorzink<sup>1)</sup>. — 1. Kocht man Acetophenon am Kühler, so wird es nach kurzer Zeit dunkelbraun, nach längerem Kochen dickflüssig und scheidet Wasser ab. Destillirt man nun, so erhält man zunächst unzersetzt Acetophenon und aus dem höher siedenden Rückstande *Dypnon*, *Triphenylbenzol* und eine geringe Menge eines dem Dypnon beigemischten, bei 109° schmelzenden Körpers. 2. Erhitzt man Acetophenon im geschlossenen Rohre über seinen Siedepunkt, so entstehen im Wesentlichen dieselben Producte, nur ist die relative Menge derselben je nach Dauer und Temperatur des Versuches sehr verschieden. Ueber 300° bilden sich auch gasförmige Producte, die aus Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Sumpfgas und Wasserstoff bestehen. Aus den Resultaten einer Reihe von Versuchen ist zu ersehen, daß von einem bestimmten Punkte ab mit zunehmender Temperatur die Menge des entstandenen Dypnons ab- und die Menge des Triphenylbenzols zunimmt, während die Menge des bei 109° schmelzenden Körpers bei 290 bis 310° größer und von da an allmählich wieder kleiner wird. Der bei 109°

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1444—1449.

schmelzende Körper hat die Formel  $C_{16}H_{12}O$  und entsteht offenbar aus 2 Mol. Acetophenon unter Verlust von 1 Mol. Wasser und Wasserstoff nach der Gleichung:



Derselbe liefert weder ein Hydrazon, noch ein Oxim, noch ein Benzoylderivat. Die gleiche Verbindung wird auch erhalten beim Erhitzen des Dypnons mit Nitrobenzol auf  $250^\circ$ , wobei letzteres zu Anilin reducirt wird. Die Verfasser schliessen hieraus, dafs die Bildung dieses Körpers durch Oxydation des Dypnons nach folgender Gleichung vor sich geht:



Der Wasserstoff wird zum Theil zur Reduction des Acetophenons verbraucht, wofür die Auffindung einer kleinen Menge von Aethylbenzol in den Reactionsproducten spricht. Der neue Körper wäre demnach als ein  $\alpha$ - $\beta'$ -Diphenylfurfuran anzusprechen. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättern mit bläulicher Fluorescenz. Die Lösungen in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Ligroin und besonders in concentrirter Schwefelsäure zeigen blaue Fluorescenz. Die Beständigkeit des Körpers ist eine geringe, da er beim Stehen der Lösung in eine unlösliche, weisse, amorphe Substanz übergeht. 3. Erhitzt man Acetophenon auf  $130$  bis  $170^\circ$  in Gegenwart von Zinkchlorid, so entstehen Dypnon und Triphenylbenzol, sowie bei höherer Temperatur und viel Zinkchlorid Benzoësäure, dagegen kein Diphenylfurfuran. „Die innere Condensation des Acetophenons geht also in der Weise vor sich, dafs zuerst Dypnon entsteht; indem dann auf dieses das Acetophenon weiter einwirkt, bildet sich, je nachdem hierbei nur condensirende oder nur oxydirende Wirkung stattgefunden hat, Triphenylbenzol oder Diphenylfurfuran.“ Am Schlusse der Mittheilung wird noch erwähnt, dafs auch Desoxybenzoin beim Erhitzen innere Condensation erleidet unter Bildung eines schön krystallisirenden, hochschmelzenden Körpers. K.

L. Claisen und O. Manasse. Ueber die Einwirkung des Chlors auf die Isonitrosoketone<sup>1)</sup>. — Bekanntlich werden Isonitrosoketone dargestellt durch Einwirkung von Amylnitrit auf Ketone und zwar bei Gegenwart von Natriumalkoholat oder wenig Salzsäure. Die Verfasser beobachteten nun, dafs bei Anwesenheit einer gröfseren Menge von Salzsäure gechlorte Isonitrosoketone

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 274, 95—98.

entstehen. So bildet sich bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Acetophenon in Gegenwart von rauchender Salzsäure das *Mono-chlorisonitrosoacetophenon*. Schmelzp. 131 bis 132°. Es krystallisiert aus Benzol in perlmutterglänzenden Blättchen. Amylnitrit zersetzt dieses Chlorderivat nicht. Natronlauge löst die Verbindung erst in der Wärme unter Zersetzung in Natriumbenzoat, während das halogenfreie Isonitrosoketon sehr leicht von Natronlauge aufgenommen wird. Beim Schütteln mit Natriumcarbonat wird es flüssig und löst sich erst bei längerem Erwärmen. Dieselbe Substanz läßt sich nun viel bequemer durch Chloriren von Isonitrosoacetophenon darstellen. Man leitet zu diesem Zweck in eine Chloroformlösung des Isonitrosoketons so lange Chlor ein, bis sich Krystalle abscheiden. Das Product wird hierauf aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 70 Proc. Von den drei möglichen Formeln:



die für diese Verbindung in Betracht kommen, geben die Verfasser der Formel II. den Vorzug, unter Hinweis darauf, daß Isonitrosoacetone sich gegen Chlor ebenso wie Isonitrosoacetophenon verhält und wobei ersteres ein gechlortes Isonitrosoacetone von der Formel  $\text{CH}_3\text{CO.CCl:NOH}$  liefert. K.

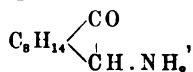
Angelo Angeli. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketoamine<sup>1)</sup>. — Im Allgemeinen erkennt man den aromatischen Aminbasen die Fähigkeit zu, bei der Einwirkung von salpetriger Säure Diazoverbindungen zu liefern, während in der Fettreihe nur wenige Vertreter dieser Körperklasse bekannt sind. Die Beständigkeit der Diazoverbindungen scheint namentlich abhängig zu sein von der negativen Natur des mit der ursprünglichen Amingruppe verbundenen Radicals. Solche negative Radicale sind die einfache oder substituierte Phenylgruppe, der Guanidinrest im Amidoguanidin und die Carboxyäthylgruppe der Amidosäuren. Um nun auch den Einfluß anderer negativen Radicale auf die Bildung von Diazokörpern kennen zu lernen, hat Verfasser die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Ketoamine  $\text{CO.CH.NH}_2$  untersucht. In der That ermöglichte die Carbonylgruppe in den studierten Fällen die Bildung von Diazoverbindungen. Von Ketoaminen obengenannter Constitution sind nur wenige bekannt, z. B. das Esoamidoacetophenon, das Desylamin und der Amidocampher. Diese Körper wurden aus den nach

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 345; Ber. 26, 1715.

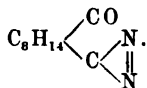
Claisen's Methode erhältlichen Isonitrosoketonen durch Reduction mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig dargestellt. Zur Diazotirung wurde das salzsaure Amidoacetophenon in nicht zu concentrirter, wässeriger Lösung mit Natriumnitritlösung und unter Kühlung tropfenweise mit Essigsäure versetzt. Aus der Flüssigkeit scheidet sich dann alsbald eine feste Substanz ab, die nach der Behandlung mit Natriumcarbonat aus Petroläther umkrystallisirt wird. Man erhält so glänzende, gelbe Nadeln, die bei 50° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen unter Stickstoffentwicklung zersetzen. Die neue Verbindung ist das *Monoketazophenylglyoxal* oder *Diazoacetophenon*,  $C_8H_6N_2O$ , dessen Constitution wahrscheinlich durch die Formel:



auszudrücken sein wird. Das Diazoacetophenon besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, entfärbt, in Chloroform gelöst, Brom- und Jodlösung unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Durch Säuren wird es ebenfalls unter Entbindung von Stickstoff zersetzt; mit Bromwasserstoff entsteht dabei Phenacylbromid,  $C_6H_5.COCH_2Br$ . In gleicher Weise wirkt salpetrige Säure auf den salzsauren Amidocampher,



ein. Das Product ist das *Monoketazocampherchinon*,



Dasselbe krystallisirt aus Petroläther in hochgelben Krystallen, Schmelzp. 74°, und entwickelt bei der Einwirkung von Säuren und Halogenen Stickstoff unter Bildung von noch nicht näher untersuchten Verbindungen. Mit Benzaldehyd in Toluollösung erwärmt, giebt es einen bei 170° schmelzenden Körper, der wahrscheinlich Benzoylcampher ist. Verfasser bemerkt noch, daß Benzylamin nach Curtius keine Diazoverbindung liefert, während eine solche aus Desylamin zu erwarten ist. Die Ketobasen der Formel  $-CO.C.R_1R_2.NH_2$  werden voraussichtlich nur Diazoverbindungen mit offener Stickstoffkette bilden, wie dies auch bereits von Behrend festgestellt ist. Weitere Versuche in dieser Richtung sind in Aussicht gestellt.

K.

S. Dzierzowsky. Synthese einiger Ketone und Ester aus

Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren<sup>1)</sup>. — Das Resultat der Arbeiten des Verfassers und von Nencki (siehe Referat S. 1458) ist: bei der Condensation von Phenolen mit halogensubstituirten Fettsäuren durch Phosphoroxychlorid entstehen aus Pyrocatechin und Pyrogallol die halogensubstituirten Ketone, während Phenol, Hydrochinon und Guajacol die Ester der halogensubstituirten Säuren liefern. So bildet sich beim Schmelzen von Brenzcatechin mit Chloressigsäure unter Zusatz von Phosphoroxychlorid das *Chloracetopyrocatechin*,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ , das beim Eingießen der Schmelze in Wasser in farblosen Prismen auskrystallisirt. Schmelzp. 173°. Dasselbe Chlorketon entsteht auch aus Brenzcatechin und Chloracetylchlorid. Die Substanz besitzt stark saure Eigenschaften, reducirt Silber-, aber nicht Kupfersalze und giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die durch Zusatz von Soda purpurroth wird. Das Chloracetopyrocatechin geht beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in den *Essigester*,  $C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ , über und läßt sich durch Zink und Salzsäure leicht und vollständig zu *Acetopyrocatechin*,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , reduciren. Ersterer bildet schuppenförmige, glänzende, bei 95° schmelzende Krystalle, letzteres farblose, zu Kugeln gruppirte, prismatische Nadeln, Schmelzp. 116°. Bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf das Chlorketon entsteht kein Diketon, sondern ebenfalls das Acetopyrocatechin. Ferner wurden aus Pyrocatechin und den entsprechenden substituirt Säuren unter Mitwirkung von Phosphoroxychlorid dargestellt: *Bromacetopyrocatechin*, farblose Nadeln, Schmelzp. 167°;  $\alpha$ -*Chlorpropiopyrocatechin*,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$ , farblose Prismen, Schmelzp. 120°;  $\alpha$ -*Brompropiopyrocatechin*, farblose Nadeln, Schmelzp. 141°;  $\alpha$ -*Brombutyropyrocatechin*, farblose, prismatische Nadeln, Schmelzp. 135°; und aus Pyrogallol und Chloracetylchlorid das *Chlorgallacetophenon*. — Dagegen wurde, wie oben angegeben, unter dem Einfluß von Phosphoroxychlorid aus Guajacol und Chloressigsäure der *Chloressigester* des Guajacols,  $C_6H_4(OCH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ , als farblose, rhombische Prismen, Schmelzp. 50°, Siedep. 258 bis 259°, erhalten. Die alkoholische Lösung desselben giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Alkalien lösen den Ester beim Kochen auf, wobei Spaltung eintritt. Analog wurde der *Chloressigester* des Hydrochinons dargestellt, dessen farblose, fettglänzende Blättchen bei 123° schmelzen und bei 300° unter theilweiser Zersetzung destilliren. K.

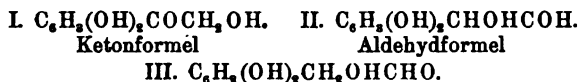
<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 588.

S. Dzierzowsky. Ueber einige basische Derivate des Chloroacetypyrocatechins und des Chlorogallacetophenons<sup>1)</sup>. — Das Ammoniumsalz des Chloroacetypyrocatechins,  $C_6H_3(OH)(ONH_4) \cdot CO \cdot CH_2Cl + \frac{1}{2}H_2O$ , entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Chloroketons mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak. Es krystallisirt leicht aus Alkohol in citronengelben, bei  $111^\circ$  schmelzenden Prismen. In gleicher Weise erhält man das Ammoniumsalz des Chlorogallacetophenons in braungelben Prismen vom Schmelzp.  $89^\circ$ . Dem Ammoniak vollkommen analog wirkt Methylamin auf die beiden Chlorketone ein. Bei Einwirkung von Dimethylamin (2 Mol.) auf Chloroacetypyrocatechin dagegen entsteht kein Salz, sondern ein Amin, das *Dimethylamidoacetypyrocatechin*,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2N(CH_3)_2$ , das schwierig zu isoliren, aber leicht in Form seiner Salze zu erhalten ist. Das oxalsaure Salz krystallisirt in farblosen, bei  $235^\circ$  schmelzenden Prismen, das Hydrochlorid in nadelförmigen Prismen vom Schmelzp.  $232^\circ$ . Ebenso leicht erhält man das oxalsaure Salz des Dimethylamidoacetypyrogallols,  $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2N(CH_3)_2$ , in farblosen, prismatischen, bei  $190^\circ$  schmelzenden Krystallen. Anilin wirkt auf die Chloroxyketone als schwächere Base unter Bildung von Ketoaniliden ein. *Anilidoacetypyrocatechin*,  $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2NHC_6H_5$ , krystallisirt in flachen, grüngelben Prismen vom Schmelzp.  $149^\circ$ . Die entsprechenden Verbindungen des Chloroacetypyrocatechins mit o- und p-Toluidin sind gelbe Prismen vom Schmelzp.  $157$  und  $103^\circ$ , mit Methylanilin gelbe Prismen vom Schmelzp.  $155^\circ$ . *Methylanilidoacetypyrogallol*,  $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2N(CH_3)(C_6H_5)$ , bildet tafelförmige Krystalle vom Schmelzp.  $168^\circ$ . Weiter werden beschrieben die in Krystallen erhaltenen Chloride des Dimethylanilidoacetypyrocatechins und des Dimethylanilidoacetypyrogallols, das Paramidophenetolacetypyrogallol,  $C_6H_2(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(OC_6H_5)$ , die Chloride des Chinolinacetypyrocatechins, Chinolinacetypyrogallols, Pyridinacetypyrocatechins und Pyridinacetypyrogallols und die entsprechenden(?) Verbindungen des Piperidins mit den beiden Chloroxyketonen. Die Zusammenfassung der Resultate lautet dahin, dafs bei der Wechselwirkung von Chloroketonen mit primären und secundären Basen entweder Salze dieser Ketone oder Ketonbasen entstehen, mit tertiären Basen aber unter denselben Bedingungen Chloride quaternärer Ketonbasen.

Hr.

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 812, nach J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 275—291. Verschiedene Fehler des Referates sind ohne Einsicht in die Originalabhandlung verbessert worden.

J. Herzig und Th. v. Smoluchowski. Zur Constitution des Fisetols<sup>1)</sup>. — Das *Fisetol*, das Einwirkungsproduct von alkoholischem Kali auf Fisetin, kann nach den bisherigen Forschungen eine der drei folgenden Constitutionsformeln besitzen:

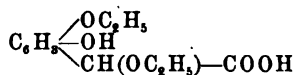


Zur Constitutionsermittlung wurden folgende Versuche ausgeführt: Dimethylfisetol bildete ein Phenylhydrazon, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 55 bis 57°. Aus dem Diäthylfisetol und Hydroxylamin konnte ein weisse Nadeln bildendes Hydroxylaminderivat vom Schmelzp. 105 bis 107° erhalten werden. Durch Oxydation desselben Körpers mit der 1½-fachen Menge Permanganat in alkalischer Lösung wurden neben unverändertem Fisetol zwei durch fractionirte Krystallisation aus Wasser oder Benzol sehr leicht von einander zu trennende Säuren erhalten, von denen die eine bei 65 bis 68° schmelzende sich als *Monoäthylresorcyglyoxylsäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , erwies; das Vorhandensein einer Carboxylgruppe wurde durch Esterificirung, dasjenige einer freien Hydroxylgruppe durch Einwirkung von Kali und Jodäthyl im Rohr bei 150 bis 160° erwiesen. Im ersteren Falle wurde ein in Kaliumcarbonat unlösliches Oel, im zweiten weisse Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 130° erhalten. Auch mit Hydroxylamin reagirt die Säure, so daß auch eine Aldehyd- resp. Ketongruppe vorhanden sein muß. Daß es nur letztere sein kann, ergibt sich aus Formel I. Formel II. kann keine Aldehydsäure liefern. Formel III. könnte dies wohl, doch ist dies deshalb unwahrscheinlich, weil bei einer Oxydation jedenfalls zuerst die Aldehyd- und nicht die Alkylgruppe oxydirt würde. Ferner konnte auch bei stärkerer Oxydation nie eine Dicarbonsäure erhalten werden. Die zweite, bei 152 bis 154° schmelzende Säure ist eine *Monoäthylresorcyssäure*, die aus der anderen durch Oxydation entstanden ist. Es kommt also für beide Oxydationsproducte nur die Formel I. in Betracht. Aus Mangel an Substanz konnte die Stellung der Carboxylgruppen zu den Hydroxylgruppen nicht untersucht werden, doch ist die Stellung  $\text{COOH}_{[1]}(\text{OH})_{2[2,6]}$  wahrscheinlich, einerseits der leichten Abspaltbarkeit der Carboxyl- und andererseits der schweren Alkylirbarkeit der Hydroxylgruppe wegen. Daß bei der Oxydation eine der beiden Aethoxylgruppen verschwindet, ist wohl nur dadurch zu erklären, daß dieselbe in der Seitenkette sitzt. Die beiden

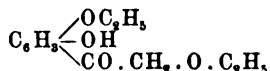
<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 14, 39—52.



Formeln I. und II. lassen dies zu, dafs aber hauptsächlich Formel I. in Betracht kommt, läfst sich daraus schliessen, dafs bei der gelinden Oxydation zuerst die Säure



hätte gefunden werden müssen bei Zugrundelegung der Formel II. Ausserdem liefs sich das Triäthylfisetol mit Chromsäure nicht oxydiren. Es kann also im Dialkylfisetol nur ein Körper der Formel



vorliegen. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden, um einerseits die Stellung der Ketongruppe zu den Hydroxylen, andererseits die Constitution des Fisetins aufzuklären. *Ldt.*

A. Claus. Zur Kenntnifs der gemischten fettaromatischen Ketone<sup>1)</sup>. — Im Anschlufs an frühere Mittheilungen<sup>2)</sup> berichtet Verfasser über: XXI. *Methyl-o-Cymylketon*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 = 1.3.4$ . Das Keton ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Siedep. 256 bis 260°. Das *Oxim* desselben bildet ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, das bis jetzt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Durch Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganatalkali entsteht die *o-Cymylglyoxylsäure*. Wenn man dagegen das Keton in der Kälte mit verdünnter Permanganatlösung oxydirt, so gelangt man zur *o-Cymylcarbonsäure*,  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 = 1.3.4$ , der aber gleichzeitig noch reichliche Mengen des weiteren Oxydationsproductes, der *Methylisophtalsäure*, beigemischt sind. Bei der Einwirkung des Permanganats in der Wärme tritt fast ausschliesslich die Methylisophtalsäure und nur wenig der Cymylcarbonsäure. Das gleiche Resultat erhält man bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, wobei hauptsächlich nur die Methylisophtalsäure gebildet wird. Die Trennung der beiden Säuren wird am besten durch Destillation mit Wasserdampf bewirkt. Die *o-Cymylcarbonsäure* ist im Destillat gelöst und kann entweder durch Ausschütteln mit Aether oder durch Neutralisation und Eindampfen als Salz gewonnen werden. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung meist als Oel ab, das nach einiger Zeit erstarrt. Aus Alkohol

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 47, 420—425. — <sup>2)</sup> Daselbst 46, 496.

krystallisirt sie in kleinen, farblosen Kryställchen, die bei 89° schmelzen. Von Salzen dieser Säure sind dargestellt worden: das *Baryumsalz*, das in Wasser leicht löslich ist und mit 2 Mol. Wasser krystallisirt; das *Calciumsalz*, das ebenfalls in Wasser leicht löslich ist und 2 Mol. Wasser enthält; das *Silbersalz*, das als weißer Niederschlag ausfällt und sich am Lichte schnell dunkel färbt. — Durch Erhitzen des Ketons mit Schwefelammon im geschlossenen Rohr auf 250° wurde das *o-Cymylacetamid*,  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}_3 = 1.3.4$ , erhalten, welches aus heißem Wasser in schneeweißen Nadelchen, Schmelzp. 112°, krystallisirt. Durch Verseifen dieses Amids mit Natron oder Salzsäure gelangt man zur *o-Cymylessigsäure* oder *p-Methyl-m-propylphenylessigsäure*. Dieselbe ist ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren schlecht. Beide Salze wurden beim Eindampfen ihrer Lösungen zur Trockne als farblose Krystallmassen erhalten, die in dieser Form 1 Mol. Wasser enthielten. Die Versuche zur Darstellung von Condensationsproducten aus dem Methyl-o-Cymylketon mit Hülfe von Salzsäuregas oder concentrirter Schwefelsäure waren resultatlos. — XXII. *Aethyl-o-Cymylketon*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}_3 = 1.3.4$ , bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Siedep. 266 bis 269°. — XXIII. *Propyl-o-Cymylketon*,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CH}_3 = 1.3.4$ , ist ein farbloses, sehr angenehm riechendes Oel, das bei 285 bis 287° siedet. Die *Oxime* der beiden Ketone bilden dickflüssige Oele, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten. K.

Ch. Moureu. Ueber einige von der Acrylsäure derivirende Ketone<sup>1)</sup>. — Verfasser hat versucht, die Ketone der Formel  $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COR}$  darzustellen. Es sollte dabei gleichzeitig festgestellt werden, ob die allgemeine, von Piria angegebene Methode zur Darstellung der Aldehyde durch Destillation der Kalksalze organischer Säuren mit Calciumformiat auch bei der Acrylsäure zutrifft. Weder Calciumacrylat noch ein Gemenge von Calciumacrylat und Calciumformiat liefern bei der trockenen Destillation nennenswerthe Producte. Acrylsäurechlorid wirkt auf Zinkäthyl sehr heftig ein. Aus 60 g Säurechlorid wurde nur 1 g eines specifisch sehr leichten Oels erhalten, das leicht Brom absorbirte und mit Phenylhydrazin eine weiße, krystallinische, bei 134 bis 135° schmelzende Verbindung gab. Die Analysenresultate sprechen

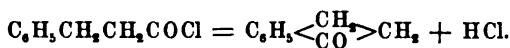
<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 9, 568—576.

jedoch nicht zu Gunsten eines Hydrazons. Wegen der geringen Menge mußte eine weitere Untersuchung unterbleiben. Auf Benzol wirkt Acrylsäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid ein unter Bildung von *Phenylvinylketon*, Vinylbenzoyl, Propenoylbenzen,  $C_6H_5CO.CH=CH_2$ . Es wurden verwendet Acrylsäurechlorid 20 g, Benzol 34 g, Aluminiumchlorid 20 g, Schwefelkohlenstoff 60 g. Das in Benzol gelöste Säurechlorid wird zur Mischung der beiden anderen Substanzen tropfenweise zugegeben, wobei von Zeit zu Zeit durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser gekühlt wird. Nach zwei Stunden ist die Reaction beendet. Man gießt auf Eis, trennt die Benzollösung, verdampft das Benzol, destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, extrahirt die Destillate mit Chloroform und fractionirt den nach dem Verdampfen des Chloroforms verbleibenden Rückstand im Vacuum. Die unter 20 mm Druck bei 125 bis 160° übergehenden Antheile bilden einen dicken, schwach gelblichen Syrup, der mit dem Vierfachen seines Volums Natriumbisulfit geschüttelt wird. Die entstandene Bisulfitverbindung wird mit verdünnter überschüssiger Sodalösung destillirt. Das Keton findet sich im Destillate in Form langer, feiner, weißer Nadeln vor. Es besitzt aromatischen Geruch, schmilzt bei 42° und fixirt die berechnete Menge Brom. Das *Hydrazon* schmilzt bei 130° und verändert sich leicht. Aus *p*-Xylol und Acrylsäurechlorid entsteht nach derselben Methode ein Product, das im Vacuum unter 30 mm Druck theilweise bei 180 bis 240° und theilweise bei 255 bis 265° siedet. Die erste, bei 180 bis 240° siedende Fraction enthält das *p*-Xylylvinylketon, 2-Propenoyl-1,4-dimethylbenzen,  $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH=CH_2$ , das aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet lange, glänzende, seidenartige Nadeln, Schmelzp. 77 bis 78°. Mit Natriumbisulfit verbindet es sich nur schwer. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich beim Erhitzen im Oelbade auf 140° zu einem *Hydrazon*, Schmelzp. 132 bis 133°. Dasselbe ist wenig beständig. Die zweite, bei 255 bis 265° siedende Fraction enthält das *p*-Xylyl-äthyl-*p*-xylylketon, Dimethyl-1,4-benzenpropan-2,2-OH-1,4-dimethylbenzen,  $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$ , das aus Alkohol in weißen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 52°. Es ist eine gesättigte Verbindung und giebt ein in weißen Nadeln krystallisirendes *Oxim*. Schmelzp. 82 bis 84°. Das letztere Keton entsteht in größerer Menge. K.

F. Stanley Kipping. A new synthesis of hydrindone<sup>1)</sup>. —

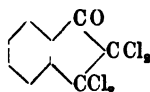
<sup>1)</sup> Chem. News 67, 35.

Durch Austritt von Salzsäure aus Phenylpropionylchlorid entsteht *Hydrindon*:



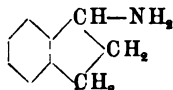
Das Keton krystallisirt in farblosen Plättchen vom Schmelzp. 41 bis 42° und ist identisch mit dem auf anderem Wege dargestellten Hydrindon. Von Derivaten werden beschrieben das Hydrazon, das Oxim und ein Nitrokörper. Beim Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure entsteht ein krystallisiertes Condensationsproduct  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}$ . Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht eine gelbliche, krystallinische Substanz, die wahrscheinlich eine Hydrocarbonsäure darstellt, die auch durch Einwirkung von Phenylpropionsäure und Phosphorsäureanhydrid entsteht. *Hs.*

Arnold König. Das  $\alpha$ -Hydrindon und einige seiner Derivate<sup>1)</sup>. — Arnold König untersuchte das  $\alpha$ -Hydrindon und seine Derivate. Hydrozimmt-o-carbonsaures Calcium oder noch besser die freie Säure (Wislicenus, Ann. 242, 32—40) spaltet bei der trockenen Destillation  $\text{CaCO}_3$  resp.  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ab und bildet  $\alpha$ -Hydrindon, welches, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, bei 40 bis 41° schmilzt. Es besitzt einfaches Molekül, siedet bei 739 mm bei 241 bis 242° und hat bei 42° das spec. Gew. 1,099. Sein Oxim bildet Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 144,5°. Das Phenylhydrazon schmilzt bei 130 bis 131° und färbt sich an der Luft roth. Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure. — Wird  $\alpha$ -Hydrindon in der zehnfachen Menge siedenden Eisessigs mit Chlor behandelt, so entsteht ein bei 74,5° schmelzendes Dichlor- $\alpha$ -hydrindon von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$ ; in concentrirter Lösung entsteht bei längerer Einwirkung Tetrachlorhydrindon:

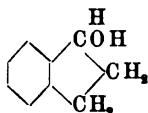


feine Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105°, welche sich, mit verdünnter NaOH und etwas Alkohol erwärmt, in Trichlorvinylbenzoesäure vom Schmelzp. 160° verwandeln. Zincke (Ber. 20, 1269, 2055) erhielt die gleichen Körper aus Dichlor- $\beta$ -Naphthochinon und giebt die Schmelzpunkte einige Grade höher an. Durch Reduction des  $\alpha$ -Hydrindenoxims durch Na-Amalgam in eisigsaurer Lösung bildet sich  $\alpha$ -Amidohydrinden:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 275, 341—351.



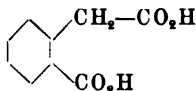
ein farbloses, anilinähnlich riechendes, bei 200,5° (747 mm) siedendes Oel, welches begierig Kohlensäure anzieht, charakterisirt durch ein bei 208° schmelzendes Chlorhydrat und ein bei 256 bis 257° schmelzendes Sulfat. — Natrium und Wasser reduciren das in Aether gelöste  $\alpha$ -Hydrinden nur theilweise zu einem bei 104° schmelzenden Pinacon, die Darstellung des  $\alpha$ -Oxyhydrindens:



gelingt dagegen leicht durch Einwirkung von  $\text{NaNO}_2$  auf die salzsaure Lösung des Amidohydrindens. Der Schmelzpunkt des durch Dampfdestillation gereinigten  $\alpha$ -Oxyhydrindens liegt bei 54 bis 54,5° (naphtalinartig riechende Krystalle). Durch Destillation über  $\text{ZnCl}_2$  bildet sich ein Kohlenwasserstoff, dessen Analyse merkwürdigerweise besser auf Hydrinden als auf das erwartete Inden stimmt.

*Mg.*

Hans Benedikt. Das  $\beta$ -Hydrindon und einige seiner Derivate<sup>1)</sup>. — Die von Baeyer und Pape (Ber. 17, 447) beschriebene o-Phenylendiessigsäure führte Benedikt durch Destillation des Ca-Salzes im Vacuum in das  $\beta$ -Hydrindon oder  $\beta$ -Ketohydrinden vom Schmelzp. 61° über. Es riecht jasminartig und siedet bei 220 bis 225°. Als Keton liefert es Oxim und Phenylhydrazon, bei der Oxydation mit wässrigem  $\text{KMnO}_4$  entsteht Homophthalsäure:



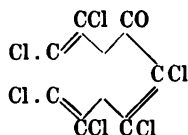
bei energischer Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  Phtalsäure. Aus dem  $\beta$ -Hydrindonoxim (Schmelzp. 155°) scheint durch Reduction das  $\beta$ -Amidohydrinden zu entstehen.

*Mg.*

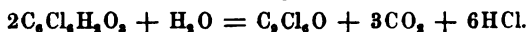
Th. Zincke und H. Günther. Ueberführung von Pentenderivaten in Indenderivate<sup>2)</sup>. — Hexachlor-o-diketo-R-hexen (Cyklo- oder kürzer C-Hexen) liefert eine Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure (C-Pentencarbonsäure), die nach den Beobachtungen von Zincke und Küster beim Erwärmen mit Wasser unter Frei-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 275, 351—356. — <sup>2)</sup> Daselbst 272, 243—270.

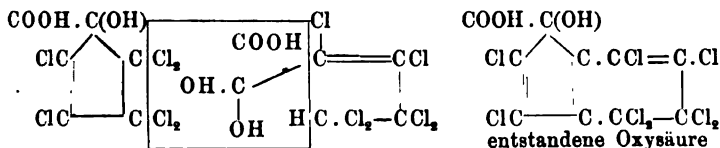
werden von Kohlensäure und Salzsäure unter Abscheidung eines gelben, krystallinischen Körpers zersetzt wird. Analog verhält sich die durch Erhitzen der obigen Säure von Zincke und Küster dargestellte isomere Säure. Die abgeschiedene Verbindung ist in beiden Fällen identisch. Das Zersetzungsproduct ist ein *Perchlorketoinden* von der Formel



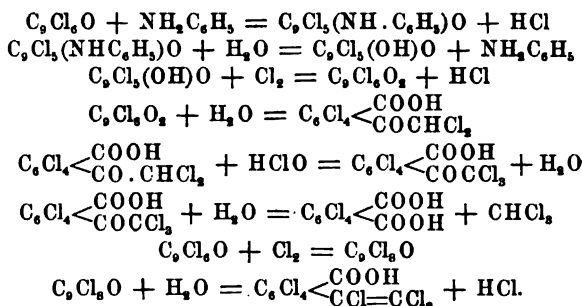
Die Zersetzung der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure erfolgt gemäß der nachstehenden Gleichung:



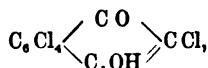
Die Bildung der Verbindung  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$  kann man sich so erklären, daß die Condensation der beiden Pentenringe vor der völligen Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure erfolgt und zwar so, daß der eine Ring unter Wasseraufnahme sich öffnet, wodurch eine  $\alpha$ -Ketonsäure entstehen würde, und daß diese nun unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure sich mit der unveränderten Säure verbindet:



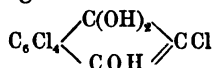
Diese Oxyssäure verliert nunmehr  $\text{CO}_2$  und  $2\text{HCl}$  und es entsteht die obige Verbindung  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$ . Daß diese Verbindung ein Perchlorketoinden ist, schließt Verfasser aus verschiedenen Umsetzungen, es zeigt dieselbe ein analoges Verhalten dem Dichlorketoinden. Mit Anilin liefert die Verbindung  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$  das Anilid  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}(\text{NHC}_6\text{H}_5)$ , das durch Behandlung mit Schwefelsäure übergeht in  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}(\text{OH})$ . Durch Behandeln mit Chlor giebt die Oxyverbindung das Product  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}_2$ , das durch Alkali in eine Säure  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}_3$  übergeführt wird. Mit unterchlorigsauren Salzen liefert diese Säure  $\text{C}_9\text{Cl}_7\text{HO}_3$ , das durch Alkali in Chloroform und Tetrachlorphtalsäure zerfällt. Andererseits nimmt die Verbindung  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$  2 At. Halogen auf, giebt ein *Perchlorketohydrinden*, das beim Spalten mit Alkali die Perchlor-o-vinylbenzoësäure,  $\text{C}_9\text{Cl}_7\text{HO}_2$ , liefert. Diese vorstehend angedeuteten Umsetzungen des Körpers  $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$  vollziehen sich nach nachstehenden Gleichungen:



Schließlich ist es den Verfassern noch gelungen, das Sauerstoffatom in  $\text{C}_9\text{Cl}_5\text{O}$  durch Chlor zu ersetzen, und sie sind somit zu *Perchlorinden*,  $\text{C}_9\text{Cl}_8$ , gelangt. — *Darstellung und Eigenschaften des Perchlor- oder Hexachlorketoindens.* Das Perchlorketoinden von der Formel  $\text{C}_9\text{Cl}_5\text{O}$  bildet sich aus der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure, sowie aus dem Isomeren dieser Säure, wenn man die Säure mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet goldglänzende Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 148 bis 149° und liefert ein bei 255° unter Schwärzung schmelzendes Oxim. Das *Perchlor- $\alpha$ -anilido- $\alpha$ -ketoinden*,  $\text{C}_9\text{Cl}_5(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{O}$ , entsteht, wenn man das Perchlorketoinden in kochendem Alkohol löst und hierzu eine heisse alkoholische Lösung von Anilin fügt. Dunkelrothe, stark glänzende Nadeln. Schmelzp. 236 bis 237°. Nur wenig löslich in Alkohol; leichter löslich in heissem Eisessig, fast unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. *Perchlor- $\alpha$ -toluido- $\alpha$ -ketoinden*,  $\text{C}_9\text{Cl}_5(\text{NHC}_7\text{H}_7)\text{O}$ . Analog dargestellt. Schmelzp. 243°. Das *Pentachlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -ketoinden*:

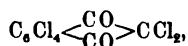


bildet sich aus dem Perchlorinden durch Einwirkung von Alkali oder aus den beschriebenen Aminderivaten durch mehrstündiges Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Krystallinisches, orangefarbenes Pulver vom Schmelzp. 177°. Das Hydrat dieser Verbindung

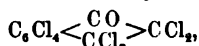


bildet sich aus dem Natriumsalz durch Zersetzen mit Salzsäure, es besteht aus einem lachsfarbenen Niederschlag, der sich bei 110° unter Wasserabgabe orange färbt und dann bei 174 bis 177°

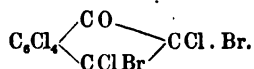
schmilzt. Das Natriumsalz des Perchloroxyketoidens,  $C_6Cl_3H_4O_3Na$ , besteht aus rothen Nadeln, das Anilinsalz,  $C_{15}Cl_5H_3NO_3$ , aus rothen Blättern oder Nadeln vom Schmelzp. 205°, das Methylat,  $C_{10}H_2Cl_3O_3$  (durch Kochen mit Methylalkohol gewonnen), bildet lange, feine, rothgelbe Nadeln, das Aethylat bildet wenig beständige, gelbe Nadeln, die Acetylverbindung (Kochen mit Essigsäureanhydrid) goldglänzende Nadeln (aus Benzin) vom Schmelzp. 178 bis 179°. *Hexachlor- $\alpha$ -diketohydrinden*:



entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Penta-chlorketoiden in der zehnfachen Menge Eisessig. Es besteht aus weissen, körnigen Aggregaten vom Schmelzp. 155 bis 156°. Die *Hexachloracetophenoncarbonsäure*,  $COOH.C_6Cl_4.CO.CHCl_2$  (1:2), wird erhalten, indem man Hexachlordiketon mit der zehnfachen Menge Methylalkohol übergießt, unter Eiskühlung concentrirte, mit Methylalkohol vermischte Kalilauge zugiebt und schliesslich das Ganze in überschüssige, verdünnte Salzsäure einträgt. Farblose Nadeln (aus Benzinbenzol). Schmelzp. 192 bis 193°. Die *Heptachloracetophenoncarbonsäure*,  $COOH.C_6Cl_4.CO.CCl_3$  (1:2), entsteht, wenn man die vorige Säure in Soda löst und Chlor einleitet. Farblose Krystallkörner (aus Eisessig). Schmelzp. 240 bis 241°. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird die *Tetrachlorphthalsäure*,  $C_6Cl_4(COOH)_2$ , gebildet. Blättchen. Schmelzp. 249 bis 250°. Das *Octochlor- $\alpha$ -ketohydrinden*:



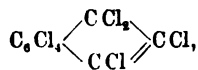
erhält man am besten bei Einwirkung von Braunstein und Salzsäure auf Perchlorketoiden. Man erhitzt fünf bis sechs Stunden im geschlossenen Rohr bei 180°. Krystallkörner (aus Benzin). Schmelzp. 112 bis 113°. Wird Perchlorketoiden im Rohr mit Brom auf 40 bis 50° erwärmt, so entsteht das *Hexachlordibrom- $\alpha$ -ketohydrinden*:



Kleine, weisse Krystalle. Schmelzp. 105 bis 106° unter Aufkochen. Die *Perchlor- $\alpha$ -vinylbenzoësäure*,  $COOH.C_6Cl_4.CCl=CCl_2$ , wird gewonnen, wenn Perchlorketohydrinden mit 10proc. Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol behandelt wird und man nach eingetretener Lösung und Verdünnen mit Wasser mit Salzsäure ansäuert. Weisse, glänzende Krystallnadeln (aus verdünnter



Essigsäure). Schmelzp. 158 bis 159°; der Methylester bildet farblose Krystalle vom Schmelzp. 77 bis 78°. Das *Octochlorinden*:



entsteht, wenn man das Ausgangsmaterial  $\text{C}_7\text{Cl}_6\text{O}$  zwei Stunden mit  $\text{PCl}_5$  auf 190 bis 200° erhitzt. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 85°. Tr.

S. Tanatar. Ueber die beiden Modificationen des Benzophenons<sup>1)</sup>. — Die *labile* Form des Benzophenons kann in beliebigen Quantitäten durch Kochen der *stabilen* Form erhalten werden. Das Molekulargewicht beider Modificationen ist das gleiche. Bei der Umwandlung der festen labilen Form in die feste stabile Form werden pro Grammolekel 0,6 Cal. frei. Die molekulare Umwandlungswärme der geschmolzenen labilen Form in die feste stabile beträgt 3,7 Cal., die der geschmolzenen stabilen Form in die feste labile 3,8 Cal., hiernach scheint in flüssigem Zustande nur eine Form des Benzophenons zu existiren. K.

M. Nencki. Synthese aromatischer Oxyketone<sup>2)</sup>. — Beim Erwärmen von Phenolen mit organischen Säuren in Gegenwart von Zinkchlorid entstehen Oxyketone. Verwendet man aber gleichzeitig Phosphoroxychlorid und Zinkchlorid als Condensationsmittel, so treten in den Benzolkern noch weitere Säureradical e ein. Auf diese Weise sind von Créprieux<sup>3)</sup> Resodiacetophenon und Gallodiacetophenon, und von Vogelsanger Gallacetobenzophenon dargestellt worden. Zur Herstellung des letzteren wurden 15 g Zinkchlorid, 40 g Eisessig, 10 g Gallobenzophenon auf dem Wasserbade gelöst und dann zur Lösung vorsichtig 10 g Phosphoroxychlorid zugetropt. Zur Abscheidung des entstandenen Productes wurde die Reaktionsmasse in kaltes Wasser gegossen. Der hierbei erhaltene, harzige Niederschlag wurde dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es zeigte sich aber, daß in dieser Substanz der Ester, d. h. das *Acetyl-gallacetobenzophenon*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_2\text{O} \cdot \text{COCH}_3 \cdot \text{COCH}_3 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ , vorlag. Farblose, rhombische Nadeln, Schmelzp. 165°. Das *Monohydraxon* desselben,  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_2$ , fällt in gelben Nadeln aus, Schmelzp. 248 bis 249°. Durch Verseifung des Esters in saurer Lösung (mit 20 Thln. 70 proc. Schwefelsäure auf 1 Thl. Substanz) entsteht das *Gallacetobenzophenon*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Dasselbe ist ein Farbstoff, der mit Thonerdebeizen gelb färbt. Das *Hydrazon* desselben,

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 380. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 587. — <sup>3)</sup> Ber. 24, 770.

$C_{27}H_{27}O_3N_4$ , bildet unbeständige, gelbe Nadeln, Schmelzp. 233 bis 234°. Acetyl-gallacetobenzophenon liefert bei der Einwirkung von Acetanhydrid und Natriumacetat nur ein Monoacetylderivat, während Gallobenzophenon den zu erwartenden Triacetylesther giebt. Es geht daraus hervor, daß in den Oxyketonen, die ein Acetyl enthalten, die Anzahl der Hydroxyle nicht mit Acetanhydrid bestimmt werden kann. Weitere Versuche des Verf. bezweckten die Gewinnung von Oxyketonen aus Phenolen und halogenirten Fettsäuren. In dieser Absicht wurden gleiche Theile Chloressigsäure, Phenol und Zinkchlorid unter Umrühren etwa zehn Minuten lang auf 140° erwärmt und dann mit kaltem Wasser behandelt. Das entstandene Product ist anfangs ölig, erstarrt aber alsbald zu farblosen Krystallen, die jedoch nicht das Keton, sondern den bei 44° schmelzenden Ester,  $C_6H_5O.CO.CH_2Cl$ , darstellen. Von gleichem Resultat war der Versuch, wenn das Zinkchlorid durch Phosphoroxychlorid ersetzt wurde. Dagegen entstand aus Pyrogallol, Chloressigsäure und Phosphoroxychlorid das *Gallochloracetophenon*,  $C_6H_4(OH)_3COCH_2Cl$ , in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 168°, die sich in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht lösen. Bei längerem Kochen mit Wasser spaltet es Halogen ab. Das *Hydrazon* desselben,  $C_{20}H_{20}O_3N_4$ , bildet gelbe Nadeln, Schmelzp. 197 bis 198°. Beim Erwärmen mit Anilin in alkoholischer Lösung wird das *Anilid*,  $C_{14}H_{13}O_4N$ , erhalten, das aus Alkohol in glänzenden, rhombischen Blättern krystallisirt. Schmelzp. 132°. Beim Kochen des Gallochloracetophenons mit Calciumcarbonat entsteht unter Abspaltung von Salzsäure ein *Anhydroglycogallol*,  $C_8H_6O_4$ , das aus Wasser in kleinen, bei 224° schmelzenden Prismen krystallisirt. Aus Pyrogallol und Bromessigsäure entsteht das *Gallobromacetophenon*, Schmelzp. 159°. K.

George D. Moore und Daniel F. O'Regan. Bildung substituirtter Benzophenone<sup>1)</sup>. — Die Verfasser haben durch Erhitzen von substituirten Benzoësäureanhydriden mit Benzol und  $P_2O_5$  folgende Benzophenone dargestellt: *m*- und *p*-Brombenzophenon; *o*-, *m*- und *p*-Chlorbenzophenon; *o*-Nitrobenzophenon, Schmelzp. 104 bis 105°; *m*-Nitrobenzophenon, Schmelzp. 94 bis 95°; *p*-Nitrobenzophenon, Schmelzp. 137 bis 138°. Die Ausbeute an *o*-Nitrobenzophenon war so gering, daß eine weitere Untersuchung unterbleiben mußte. K.

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Aethern der *m*-Oxy-

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 938.

p-dialkylamidobenzophenone<sup>1)</sup>. — Es wird zunächst das Anilid der Methoxyl- oder Benzyl-m-oxybenzoësäure dargestellt. Letztere werden durch Behandeln mit Phosphoroxchlorid und einer tertiären Base in farbstoffartige Condensationsproducte verwandelt, die sich nun beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Anilin und m-substituierte Benzophenone spalten. Es wurden dargestellt: m-Methoxy-p-dimethylamidobenzophenon, Schmelzp. 67°; m-Methoxy-p-diäthylamidobenzophenon, Schmelzp. 121°; m-Aethoxy-p-dimethylamidobenzophenon, Schmelzp. 90°; m-Aethoxy-p-diäthylamidobenzophenon, Schmelzp. 104°; m-Benzoyloxy-p-dimethylamidobenzophenon, Schmelzp. 86°. Aus diesen Benzophenonen lassen sich dieselben Triphenylmethanfarbstoffe darstellen, die man auch aus m-substituierten Benzaldehyden erhält. K.

Br. Lachowicz<sup>2)</sup> beschrieb einige von ihm dargestellte Benzoin- und Benzilanilide<sup>3)</sup>. Er erhielt das schon von K. Voigt<sup>4)</sup>

beschriebene *Benzoinanil*,  $(C_6H_5-CHOH)(C_6H_5-C=NC_6H_5)$ , vom Schmelzp. 99°, durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Anilin und Benzoin bei Wasserbadtemperatur oder in alkoholischer Lösung und ebenso beim Zusammenschmelzen eines innigen Gemisches von Benzoin- und Anilinchlorhydrat. Durch alkoholische Kalilauge wird das Benzoinanil nicht verändert. Das *chlorwasserstoffsäure Salz*,  $C_{20}H_{17}ON.HCl$ , krystallisirt in kurzen, farblosen,

bei 185° schmelzenden Nadeln. *Benzoinanilanilid*,  $(C_6H_5-CH-NHC_6H_5)(C_6H_5-C=NC_6H_5)$ , durch Erhitzen von Benzoin (1 Mol.) mit Anilinchlorhydrat (2 Mol.) oder von Benzoinanil (1 Mol.) mit Anilinchlorhydrat (1 Mol.) oder auch von Benzoinanilchlorhydrat mit Anilin gewonnen, bildet farblose, bei 125° schmelzende Nadeln und verhält sich gegen Alkalien und Säuren indifferent. Durch Einleiten von Salpetrigsäuredämpfen in eine ätherische Lösung des Benzoinanilanilids erhält man ein Nitrosoprodukt in hellgelben Nadelchen, welche deutlich die Liebermann'sche Reaction zeigen. Beim sechs- bis achtstündigen Erhitzen von Benzoinanil mit Anilin im offenen Kölbchen auf 180° entsteht das schon von M. Siegfeld<sup>5)</sup>

beschriebene *Benzildianil*,  $(C_6H_5-C=N C_6H_5)(C_6H_5-C=N C_6H_5)$ , welches aus Alkohol in gelben, rhombischen, bei 142° schmelzenden

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 258. D. R.-P. Nr. 65952. — <sup>2)</sup> Wien. Akad. Ber. 102 (II b), 269. — <sup>3)</sup> Verfasser bezeichnet mit „anil“, „tolil“ solchen Anilin- bzw. Toluidinrest, welcher den Ketonsauerstoff, mit „anilid“, „toluid“ solchen, welcher die Hydroxylgruppe ersetzt. — <sup>4)</sup> JB. f. 1886, S. 1653 ff. — <sup>5)</sup> JB. f. 1892, S. 1157; Ber. 25, 2601.

Tafeln krystallisirt, in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich ist, und durch Mineralsäuren sofort zersetzt wird. Das durch Erhitzen von Benzoinanil (6 g) mit p-Toluidinchlorhydrat (3 g) auf circa 165° erhaltene

*Benzoinanil-p-toluid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH} \cdot \text{NHC}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ , stellt farblose, bei 139° schmelzende Prismen dar. *Benzilanil-p-tolil*,

$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NC}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5)$ , durch sechs- bis achtstündiges Erwärmen eines Gemisches von Benzoinanil (8 g) mit p-Toluidin (3 g) dargestellt, erscheint in gelben, flachen, bei 135° schmelzenden Nadeln. Analog dem Benzoinanilanilid wurde das *Benzoin-*

*p-tolil-p-toluid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHNHC}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NC}_7\text{H}_7)$ , durch Einwirkung von salzsaurem p-Toluidin (1 Mol.) auf Benzoin-p-tolil (1 Mol.) in langen, farblosen, bei 155 bis 156° schmelzenden Prismen erhalten und verhält sich dasselbe gegen Säuren, Alkalien und salpetrige Säure ganz ebenso wie das Benzoinanilanilid.

*Benzildi-p-tolil*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NC}_7\text{H}_7)(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NC}_7\text{H}_7)$ , durch acht- bis neunstündiges Erhitzen von Benzoin-p-tolil mit p-Toluidin im offenen Kölbchen auf circa 180° dargestellt, bildet gelbe, flache, bei 162° schmelzende, in Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht lösliche Nadeln. *Benzoin-p-tolil-*

*anilid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHNHC}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NC}_7\text{H}_7)$ , entsteht beim Erhitzen von Benzoin-p-tolil (5 g) mit salzsaurem Anilin (2,2 g) auf circa 160° und krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen, langen, bei 141° schmelzenden Nadeln. Es ist isomer mit dem Benzoinanil-p-toluid und unterscheidet sich von demselben dadurch, dafs es nicht so leicht in die gleichwerthigen Benzoinbivate zersetzt wird. Endlich wurde noch das mit dem Benzil-

anil-p-tolil identische *Benzil-p-tolilanil*,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{NC}_7\text{H}_7)$ , durch achtstündiges Erwärmen von Benzoin-p-tolil (10 g) mit Anilin (3,2 g) im offenen Kölbchen auf 180° und zwar ebenfalls in gelben, flachen, bei 135° schmelzenden Nadeln erhalten. Bei der Darstellung aller hier beschriebenen Verbindungen wurde die Bildung einer stereoisomeren Form nicht beobachtet. Wt.

Maurice Delacre. Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzil<sup>1)</sup>. — Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzil bei Wasserbadtemperatur entsteht ein Körper, der durch alle seine Eigenschaften als *Benzoin* nachgewiesen werden konnte. Die Wirkung des Zink-

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. [3] 26, 268—271.

äthyls auf das Diketon ist also eine reducirende, da 2 At. Wasserstoff aufgenommen werden.

Hr.

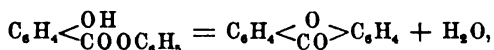
Emil Fischer. Alkylderivate des Benzoins<sup>1)</sup>. — Das Benzoin, welches als eine Ketose zu betrachten ist, wird durch alkoholische Salzsäure leicht alkylirt. Die entstehenden Producte zeigen noch die Reactionen eines Ketons. Es ist nothwendig, bei der Alkylierung des Benzoins das Ausgangsmaterial aus reinem Bittermandelöl zu bereiten, da bei Anwendung technischen Benzaldehyds das Product kleine Mengen von Chlor hartnäckig zurückhält. Wird eine heifs bereitete Lösung von 1 Thl. Benzoin in 15 Thln. Methylalkohol mit gasförmiger Salzsäure bei 30 bis 40° behandelt, so scheidet die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur auf Wasserzusatz ein Oel ab. Dasselbe wird ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrt die Substanz bald und wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Ligroin gereinigt, wobei dieselbe durch Abkühlen der Lösung in einer Kältemischung in schönen, weissen Nadeln erhalten wird, die bei 47° sintern und bei 49 bis 50° (corrigirt) schmelzen. Diese Substanz ist *Methylbenzoin*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$ . Dasselbe destillirt in kleiner Menge unzersetzt, reducirt Fehling'sche Lösung beim Kochen nicht, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether und Benzol. Durch Salpetersäure wird es zu Benzil oxydirt, gegen Salzsäure ist es beständiger als die Alkoholglucoside. Mit Phenylhydrazin giebt es ein *Hydrazon*, welches kaum Neigung zum Krystallisiren zeigt. Mit Hydroxylamin liefert es das *Methylbenzoinoxim*,  $C_6H_5 \cdot C(NO) \cdot CH(OCH_3) \cdot C_6H_5$ , welches bei 125° zu sintern beginnt und bei 130 bis 132° (uncorrigirt) schmilzt. Die Verbindung destillirt in einer Kohlensäureatmosphäre theilweise unzersetzt, sie löst sich leicht in Alkokol und Aether und wird auch von heifsem Wasser merklich aufgenommen. Das Oxim löst sich in rauchender Salzsäure und wird durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Beim Kochen der salzsauren Lösung wird es in seine Componenten gespalten. *Aethylbenzoin* wird wie die Methylverbindung gewonnen und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften. Es beginnt bei 57° zu sintern und schmilzt bei 62° (corrigirt), während der Schmelzpunkt des von Limpricht und Jena<sup>2)</sup> beschriebenen Aethylbenzoins bei 95° liegt. Das Oxim und Phenylhydrazon sind Oele, welche nicht krystallisirt erhalten werden.

Hr.

W. Baumeister. Ueber die Darstellung der Oxyxanthone

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2412—2415. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 155, 97.

aus den Salolen mehrwerthiger Phenole<sup>1)</sup>. — Aehnlich wie das Salol beim Erhitzen in das Xanthon übergeht<sup>2)</sup>:



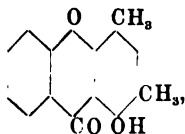
liefern auch die Salole mehrwerthiger Phenole Oxyxanthone. Das nach Patentvorschrift von F. v. Heyden und M. Nencki (D. R.-P. Nr. 43 713) dargestellte *Disalicylresorcin*,  $C_6H_4[O.CO.C_6H_4.OH]_2$ , weisse Nadeln, Schmelzp. 111°, wurde nach mehrstündigem Erhitzen destillirt und das Product durch Alkohol in das darin unlösliche, aus Eisessig in Nadeln, Schmelzp. 256°, krystallisirende *Dixanthon*, und in Alkohol lösliche *3-Oxyxanthon*, Schmelzp. 157 bis 158°, geschieden. Neben dem letzteren Körper wurde auch in Form seines schwer löslichen Natriumsalzes das *1-Oxyxanthon* aufgefunden und isolirt. Es sind das also dieselben Körper, die auch aus Salicylsäure, Resorcin und Eisessig neben einander entstehen. Unter denselben Bedingungen liefert das *Disalicylhydrochinon*, Nadeln, Schmelzp. 148°, *2-Oxyxanthon* neben *Xanthon*. Auch das von der bei 216° schmelzenden Naphtolcarbonsäure derivirende *Dinaphtsalicylresorcin*,  $C_6H_4(O.CO.C_{10}H_7OH)_2$ , Nadeln, Schmelzp. 232 bis 233°, liefert bei der trockenen Destillation ein Destillat, welches ein schwer zu isolirendes *Oxyphenonaphtoxanthon* neben *γ-Dinaphtoxanthon* enthält. Das letztere verdankt seine Entstehung der theilweisen Verseifung des Dinaphtsalicylresorcins zur *β-Naphtolcarbonsäure*, welche, wie durch besonderen Versuch festgestellt wurde, bei der trockenen Destillation dasselbe *γ-Dinaphtoxanthon* liefert. v. N.

E. Dreher und St. v. Kostanecki. Ueber die Constitution der Monooxyxanthone<sup>3)</sup>. — Angesichts der grossen Verschiedenheit der Eigenschaften der Monooxyxanthone war es von Wichtigkeit, die Constitution der beiden, aus Resorcin und Salicylsäure entstehenden *α*- und *β*-Monooxyxanthone experimentell zu prüfen. Durch Ueberführung des *α*-Oxyxanthons bei der Zinkstaubdestillation in das Methylen-diphenylenoxyd (Xanthen) ist dieses Problem für den ersten Körper von Graebe<sup>4)</sup> gelöst worden, für den zweiten, das *β*-Monooxyxanthon, haben es gegenwärtig die Verfasser auf dieselbe Weise durchgeführt. Die Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppen wurde wie folgt erledigt: Aus Salicylsäure und m-Xylorcin wurde mit Hülfe von Essigsäure-

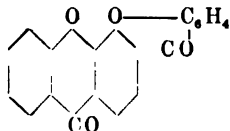
<sup>1)</sup> Ber. 26, 79—82. — <sup>2)</sup> Seiffert, J. pr. Chem. [2] 31, 478. —

<sup>3)</sup> Ber. 26, 71—78. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 254, 299.

anhydrid das einzige hier theoretisch mögliche 1-Oxy-2, 4-dimethylxanthon,



gelbe Nadeln, Schmelzp. 160°, dargestellt. Die Trennung dieses Körpers von gleichzeitig entstehendem Xanthon gelang durch häufiges Krystallisiren aus Alkohol, in welchem das Xanthon leichter löslich ist. Die alkoholische Lösung des Oxydimethylxanthons giebt auf Zusatz von Natronlauge ein intensiv gelbes, selbst in kochendem Wasser vollständig unlösliches Natriumsalz. In diesen Eigenschaften gleicht das Oxydimethylxanthon völlig dem  $\alpha$ -Oxyxanthon und dem aus dem Orcin entstehenden  $\alpha$ -Oxymethylxanthon, was für das Hydroxyl dieser Körper ebenfalls die Stellung 1 anweist. Für das OH des  $\beta$ -Oxyxanthons bleibt alsdann die Formel mit der Stellung 3 übrig. Der Unterschied in der Färbung der vier isomeren Monooxyxanthone ist durch die Entfernung der salzbildenden Gruppe, des OH, von dem Chromophor CO bedingt. — Für das vom Brenzcatechin derivirende 4-Oxyxanthon wurde von Herrn Schidrovitz die Ueberführbarkeit in das Xanthon bewiesen. Bei der Darstellung jenes Körpers tritt ein in Alkohol sehr schwer lösliches Nebenproduct auf, das *o*-Dixanthon,



dessen Ausbeute erhöht wird, wenn man bei der Destillation auf 1 Mol. Brenzcatechin 2 Mol. Salicylsäure anwendet. Aus Eisessig lange Nadeln, Schmelzp. 317°. In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz löslich. — Beim Methylieren verhalten sich die Monooxyxanthone ähnlich wie die in der Natur vorkommenden gelben Farbstoffe, z. B. Gentisin und Quercetin; die Einführung der Methylgruppen erfolgt nicht immer gleich leicht und es scheint, daß das in der Orthostellung (1) befindliche Hydroxyl nicht methylierbar ist. Es wurde nämlich constatirt, daß das 1-Oxyxanthon keine und das 1,3-Isoeuxanthon nur eine Methylgruppe aufnimmt; dieses letztere bildet dabei den 1,3-Isoeuxanthonmonomethyläther, der aus Eisessig in Nadeln, Schmelzp. 145°, krystallisirt. In Alkohol schwer löslich, bildet er ein schwer lösliches, gelbes Natronsalz (Nadeln). Dagegen bilden

die drei anderen Monoxyxanthone leicht die entsprechenden Methyläther und zwar: 2-*Oxyxanthonmethyläther*, aus Alkohol weisse Nadeln, Schmelzp. 131,5°, in concentrirter Schwefelsäure mit gelbgrüner Fluorescenz löslich; 3-*Oxyxanthonmethyläther*, aus Alkohol weisse Nadeln, Schmelzp. 128,5°, in concentrirter Schwefelsäure mit bläulicher Fluorescenz löslich; 4-*Oxyxanthonmethyläther*, aus Alkohol weisse Nadeln, Schmelzp. 165, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

v. N.

Maurice Delacre. Einwirkung von Wärme auf das Dypnon<sup>1)</sup>. — Den von Engler und Dengler<sup>2)</sup> beim Erhitzen von Acetophenon im zugeschmolzenen Rohr erhaltenen Körper von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}O$  und dem Schmelzp. 109° hatte Verfasser schon früher unter den Producten der Einwirkung von Wärme auf das von ihm entdeckte Dypnon<sup>3)</sup> das dem Mesityloxyd ent-

sprechende Derivat des Acetophenons,  $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix} > CH : CH.CO.C_6H_5$ ,

beobachtet. Um die Bedingungen, unter welchen sich dieser Körper bildet, festzustellen, wurden gleiche Mengen von Dypnon zunächst unter gewöhnlichem Druck während verschiedener Zeitdauer (3½ bis 50 Stunden) auf 300° erhitzt. Während dieser Zeit destillirten nur geringe Flüssigkeitsmengen, die sich mit der Zeitdauer vermehrten. Die erhitzten Massen wurden alsdann unter 16 mm Druck im Chlorzinkbade destillirt. Es zeigte sich, dafs, je länger unter gewöhnlichem Druck erhitzt worden war, desto gröfser der Antheil der bei gleichen Temperaturen erhaltenen Fractionen an fester Substanz war. Der Gehalt an dem Körper der Zusammensetzung  $C_{12}H_{16}O$  in der bei 200 bis 250° unter 16 mm Druck übergehenden Fraction war am gröfsten, und zwar für den Fall, dafs die anfängliche Erhitzung des Dypnons neun Stunden lang gedauert hatte. Der entstandene Körper wird im Vacuum vom Dypnon abfiltrirt und bei Luftabschlufs aus Alkohol umkrystallisirt. Er schmilzt bei 110,5°; Molekulargewicht gefunden 202 bis 213, berechnet 220. Aus der alkoholischen Lösung des Körpers scheidet sich allmählich ein weisses, aus sehr kleinen Nadelchen bestehendes Product ab, welches gegen 250° schmilzt und in den meisten Mitteln unlöslich ist. Acetylchlorid und Benzylchlorid nehmen die Verbindung in der Wärme mit schön smaragdgrüner Färbung auf, die Lösung in Benzaldehyd ist röthlich und fluorescirt. Die Zusammensetzung dieses Körpers

<sup>1)</sup> Belg. Acad. Bull. 26, 534—543. — <sup>2)</sup> JB. f. 1893, S. 1443. — <sup>3)</sup> JB. f. 1890, S. 1323.

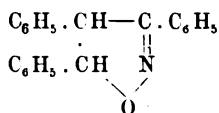


entsprach der Formel  $C_{12}H_{16}O_2$ . Die bei der oben beschriebenen Operation erhaltenen Fractionen von höherem Siedepunkt bestanden zum größten Theil aus Triphenylbenzol. Hr.

E. Knoevenagel und R. Weißgerber. Ueber Benzylidendesoxybenzoin<sup>1)</sup>. — Bei Einwirkung von Benzaldehyd auf Desoxybenzoin in Gegenwart von Alkalien entsteht aufser den isomeren Benzamaronen ein gut krystallisirender, bei 100° schmelzender

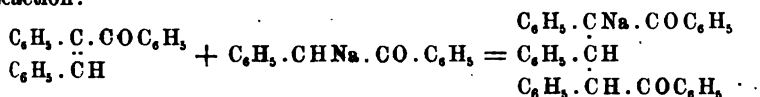
Körper, welcher sich als *Benzylidendesoxybenzoin*,  $C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$ ,  $C_6H_5 \cdot CH$

erwies. In reichlicherer Ausbeute erhält man die Verbindung, wenn die Condensation bei einem grossen Ueberschufs von Benzaldehyd vorgenommen wird. 5 g Desoxybenzoin wurden in 25 g Benzaldehyd und dem gleichen Volumen Alkohol gelöst und die mit Eiswasser gekühlte Mischung mit einer erkalteten Lösung von 2 g Kali in 5 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser versetzt. Die Condensation ging innerhalb zwei bis drei Tagen anfangs unter Eiskühlung, später bei Zimmertemperatur von statten. Der abgepresste, mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser gewaschene Krystallbrei wird getrocknet und mit wenig Alkohol zu einem Brei angerieben und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Hierbei geht fast nur das Benzylidendesoxybenzoin in Lösung und scheidet sich beim Erkalten in centimeterlangen, glänzenden Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 100° schmelzen. Die Ausbeute übersteigt nicht 40 Proc. vom angewandten Desoxybenzoin. Der Rest des Desoxybenzoins wird zur Bildung der Benzamarone verwandt. Das Benzylidendesoxybenzoin ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und heissem Alkohol, löslich in kaltem Alkohol und Ligroin. — Beim Erhitzen des Ketons mit der gleichen Gewichtsmenge von salzsaurem Hydroxylamin auf 180° entsteht eine in Säuren und Alkalien unlösliche Substanz, welche bei 208 bis 209° schmilzt. Sie ist in Aether leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol und Eisessig und scheidet sich aus beiden Mitteln beim Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. Der Körper ist entweder das normale *Oxim* des *Benzylidendesoxybenzoins* oder besitzt wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien die Constitution

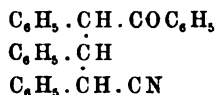


<sup>1)</sup> Ber. 26, 441—446.

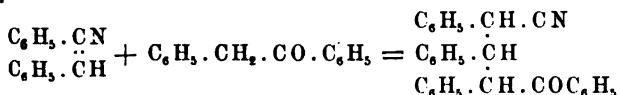
Beim Erhitzen des Benzylidendesoxybenzoins mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade bildet sich das *Phenylhydrazon* vom Schmelzp. 163 bis 164°, dessen Lösungen in Alkohol, Aether und Benzol eine himmelblaue Fluorescenz zeigen. Die ungesättigte Natur des Benzylidendesoxybenzoins liefs sich durch die Anlagerung von Desoxybenzoin leicht nachweisen, nachdem Versuche, diesen Nachweis durch Anlagerung von Wasserstoff oder von Brom nachzuweisen, keinen Erfolg gehabt hatten. Diese Anlagerung findet leicht bei Gegenwart von Natriumalkoholat bei niederer Temperatur statt. Die entstandene Verbindung wurde durch Schmelzpunkt und übrige Eigenschaften mit dem Benzamaron identificirt. Die folgende Gleichung veranschaulicht diese Reaction:



Die entstandene Natriumverbindung wird dann vermuthlich durch Alkohol unter Regeneration des Natriumalkoholats zersetzt. In gleicher Weise findet die Anlagerung von Benzylcyanid an Benzylidendesoxybenzoin statt. Eine alkoholische Lösung der beiden Körper erstarrt nach dem Hinzufügen einer kleinen Menge Natriumalkoholat zu einem Krystallbrei. Der entstandene Körper schmilzt bei 205 bis 210°, zeigt grofse Aehnlichkeit mit Benzamaron und krystallisirt aus heifsem Benzol und Eisessig in prächtigen, concentrisch gruppirten Nadeln, ist ziemlich beständig gegenüber verdünnten Säuren, selbst bei hoher Temperatur, wird jedoch von Alkalien beim Kochen unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung harziger Substanzen zersetzt. — Der Körper ist als *α-β-Triphenyl-γ-benzoylbuttersäurenitril*,

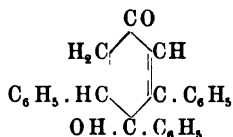


zu bezeichnen. Es gelingt, den dem Benzamaron völlig analog constituirten Körper durch fractionirte Krystallisation in zwei Raumisomere vom Schmelzp. 183 bis 184° und 219 bis 220° zu zerlegen. Auf einfacherem Wege wurde derselbe Körper durch Anlagerung von Desoxybenzoin an *α-Phenylzimmtsäurenitril* erhalten:



Das entstandene Product zeigte völlige Identität mit dem Benzoyltriphenylbuttersäurenitril, konnte jedoch nicht in stereoisomere Modificationen zerlegt werden. Hr.

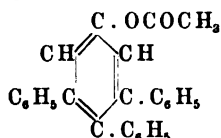
Alex. Smith. Ueber die Condensation von Aceton mit Benzoin mittelst Cyankalium<sup>1)</sup>. — Benzoin vereinigt sich mit Aceton unter dem Einfluß von Cyankalium zu einer Substanz der Zusammensetzung  $C_{24}H_{20}O_2$ . Verfasser bezeichnet die Verbindung als *Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol* von folgender Formel:



Zur Darstellung dieser Substanz werden 15 g Benzoin, 5 g Aceton, 30 g Alkohol, 1 bis 2 g Wasser und 1 g Cyankalium im geschlossenen Rohr drei bis vier Stunden auf  $110^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten wird der zu langen, weißen Nadeln erstarrte Inhalt des Rohres abgesaugt, mit kaltem Alkohol und Eisessig gewaschen und schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Die Verbindung stellt dünne, lange, weisse Nadeln, Schmelzp.  $248^\circ$ , dar. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin wird ein *Monoxim* bezw. *Monohydrazon* erhalten. Ersteres krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln, Schmelzp.  $233$  bis  $234^\circ$ , letzteres krystallisirt aus Eisessig in gelben Nadeln, Schmelzp.  $197^\circ$ . Beim Kochen mit Acetanhydrid während zweier Stunden unter Zusatz einer kleinen Menge von Zinkchlorid oder leichter beim Kochen in Essigsäurelösung mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht eine Verbindung, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei  $189^\circ$  schmilzt. Dieselbe ist das *Acetylderivat* eines *Triphenylphenols*, da bei der Verseifung mit alkoholischem Kali Triphenylphenol erhalten wird. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in dicken Nadeln, Schmelzp.  $226^\circ$ . Es ist in Kalilauge unlöslich, wird aber von Natrium in Benzollösung angegriffen und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Phenylhydrazin wirkt nicht ein. Zur Ueberführung des Phenols in den entsprechenden Kohlenwasserstoff wurde es mit Zinkstaub destillirt, wobei eine aus Eisessig in federartigen Nadeln krystallisirende, bei  $157^\circ$  schmelzende Verbindung erhalten wurde. Leider war die Menge der Substanz nicht zur Analyse hinreichend. Verfasser vermuthet aber in dieser

<sup>1)</sup> Ber. 26. 65—71.

Substanz das 1,2,3-Triphenylbenzol und giebt in Folge dessen der Acetylverbindung die folgende Formel:



Die genannten Umwandlungen bilden den Beweis für die angegebene Constitution der Verbindung  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Am Schlufs der Mittheilung wird der Verlauf der Reaction erklärt. K.

### Diketone.

Francis R. Japp und F. Klingemann<sup>1)</sup> veröffentlichten eine Untersuchung über die *Reduction von  $\alpha$ -Diketonen*. Sie wiesen nach, dafs bei der Reduction von *Benzil* mit Jodwasserstoffsäure *Desoxybenzoin*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ , entsteht. Bei der Reduction von *Phenanthrenchinon* mit Jodwasserstoffsäure wurde ein aus Benzol in bräunlichen, bei  $152^\circ$  schmelzenden, in Alkohol und Essigsäure leicht, in Petroläther schwer löslichen Nadeln krystallisirender Körper von der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}$  erhalten, welcher wahrscheinlich mit dem durch Reduction von Dichlorphenantron gewonnenen Phenantron von Lachowicz<sup>2)</sup> identisch ist. Während dieser den Körper aber als das Desoxybenzoin der Phenanthrengruppe

$(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)$  auffafst, ist derselbe als ein Phenol von der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{COH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH})$  anzusehen. Beim Erhitzen von

*Phenanthrenchinon* (100 g) mit Eisessig (300 ccm), amorphem Phosphor (25 g) und rauchender Jodwasserstoffsäure (2,5 ccm) vom spec. Gew. 1,9 entsteht das schon von Klinger<sup>3)</sup> beschriebene

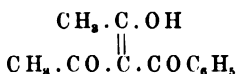
*Acetylphenanthrenhydrochinon*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4\text{COH})$ . Das-

selbe zersetzt sich bei der trockenen Destillation in das in zarten, gelben, bei 295 bis  $297^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirende *Tetraphenylenfurfuran* und in eine in kleinen, dunkelrothen, schiefen, bei  $155^\circ$  schmelzenden Tafeln krystallisirende *Verbindung*,

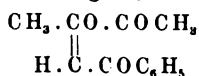
<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 770. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, S. 1012. — <sup>3)</sup> JB. f. 1888, S. 708 ff.

$C_{23}H_{18}O_3$ , welche auch bei der Reduction von Phenanthrenchinon mit Zink und Salzsäure erhalten wird. Bei der Reduction endlich von  $\beta$ -Naphtachinon mit Jodwasserstoffsäure entsteht  $\beta$ -Naphtol vom Schmelzp. 122°.

J. N. Nef. Ueber 1,3-Diketone<sup>1)</sup>. — Verfasser beweist in seiner Mittheilung, daß die 1,3-Diketone eine den  $\beta$ -Ketonsäureestern entsprechende Constitution besitzen, d. h. daß dieselben hydroxylhaltig sind, und daß in deren Salzen das Metall an Sauerstoff gebunden ist. I. Benzoylacetone =  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -oxypropylene. Bei der Behandlung des in Aether suspendirten Natriumbenzoylacetons mit 1 Mol. Chloracetyl entstehen drei Körper: Benzoylacetone und zwei isomere Acetyl-derivate des Benzoylacetons,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetylbenzoyl- $\beta$ -oxypropylene, die mit verdünnter Natronlauge und Sodalösung getrennt werden.  $\alpha$ -Acetylbenzoyl- $\beta$ -oxypropylene,



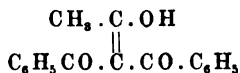
siedet constant bei 167° unter 22 mm Druck. Es krystallisirt in farblosen, sechsseitigen, prismatischen Tafeln, Schmelzp. 35°, und ist in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Von verdünnter Sodalösung wird die Verbindung, die eine stärkere Säure als Benzoylacetone ist, leicht aufgenommen, von Bicarbonatlösung dagegen nicht. Die Lösung ist gelb gefärbt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung blutroth. Das Kupfersalz, das auf Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Lösung des Körpers entsteht, krystallisirt aus Benzol in langen, flachen, grünblauen Nadeln, Schmelzp. 228°, unter Zersetzung.  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetoxypropylene,



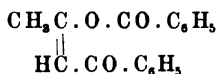
das Hauptproduct oben genannter Reaction, ist neutraler Natur und bildet ein gelbliches, schwach riechendes Oel, das bei 170° unter 22 mm Druck siedet und durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung in Essigäther und Natriumbenzoylacetone gespalten wird. Dies  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetoxypropylene kann auch durch Behandlung des freien Benzoylacetons mit 3 Mol. Acetanhydrid während acht Stunden bei 170° erhalten werden. Hierdurch sucht Verfasser zu beweisen, daß in dem freien Benzoylacetone eine Hydroxylgruppe enthalten ist, und daß seinen beiden Sauerstoff-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 59—78.

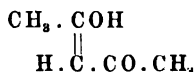
atomen verschiedene Functionen zukommen. In gleicher Weise wie Acetylchlorid wirkt Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylacetonein. Es wurden isolirt neben den beiden sauren Producten, dem Benzoylacetone und dem  $\alpha$ -benzoylirten Benzoylacetone, das neutrale  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzoyloxypropylen. Die beiden sauren Verbindungen wurden mit verdünnter Sodalösung getrennt.  *$\alpha$ -Dibenzoyl- $\beta$ -oxypropylen*,



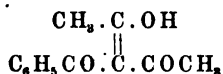
ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt in farblosen Nadeln, Schmelzp. 115°. Soda und Natronlauge lösen es leicht auf, Bicarbonat dagegen nicht. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwach röthlich gefärbt und giebt auf Zusatz von Kupferacetat ein blaugrünes Kupfersalz. Natrium wirkt auf die Lösung der Substanz in Benzol oder Toluol nicht ein.  *$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzoyloxypropylen*,



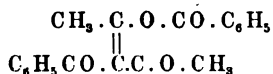
ist ein schweres Oel, das mit Wasserdampf nicht flüchtig und im Vacuum nicht destillirbar ist. Es wird durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung gespalten in Benzoësäureäther und Benzoylacetone. II. Ueber das Acetylacetone =  *$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -oxypropylen*.



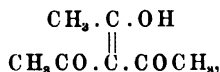
Wenn auf Natriumacetylacetone, das in absolutem Aether suspendirt ist, Benzoylchlorid einwirkt, so entstehen vier Producte, die mit verdünnten Alkalien getrennt werden können, da zwei derselben, Acetylacetone und  $\alpha$ -benzoylirtes Acetylacetone, saure Eigenschaften besitzen, während die beiden anderen Producte neutrale Verbindungen sind.  *$\alpha$ -Benzoylacetyl- $\beta$ -oxypropylen*,



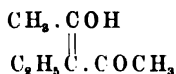
krystallisirt in sechsseitigen, prismatischen Tafeln, Schmelzp. 35°, und ist identisch mit dem aus Natriumbenzoylacetone und Acetylchlorid erhaltenen  $\alpha$ -Acetylbenzoyl- $\beta$ -oxypropylen. Von den beiden neutralen Verbindungen ist die eine  *$\alpha$ -Benzoylacetyl- $\beta$ -benzoyloxypropylen*,



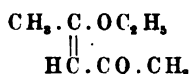
die andere ein in Alkohol und Aether lösliches Oel, das weder mit Wasserdampf noch im Vacuum destillirbar ist und wahrscheinlich das *Benzoat* des Acetylacetons darstellt. Erstere Verbindung, die auch sowohl aus Kupferacetylaceton und 2 Mol. Benzoylchlorid, als auch aus Kupfer- bezw. Natrium- $\alpha$ -benzoylacetyl- $\beta$ -oxypropylen erhalten werden kann, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln und aus Aether in schweren, gelblichen Krystallen, Schmelzp.  $103^{\circ}$ . Durch Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung wird es in Natriumbenzoat, Benzoësäureäther und ein in Alkalien lösliches Condensationsproduct zerlegt. — Wenn auf Natriumacetylaceton, in Aether suspendirt, Acetylchlorid einwirkt, so können aus der Reaktionsmasse drei Verbindungen isolirt werden: 1. Acetylaceton, 2.  $\alpha$ -Diacetyl- $\beta$ -oxypropylen und 3. eine neutrale, schwach nach Pfefferminz riechende Verbindung. Das  $\alpha$ -Diacetyl- $\beta$ -oxypropylen,



ist flüssig, farb- und geruchlos, schwerer als Wasser und gegenüber Acetylaceton durch stärker saure Eigenschaften ausgezeichnet. Es siedet bei  $203$  bis  $204^{\circ}$ . In der Lösung in Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, bewirkt Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Die dritte *neutrale* Verbindung ist ebenfalls flüssig und sehr unbeständig. Beim Destilliren im Vacuum tritt Zersetzung ein, desgl. beim Schütteln mit verdünnten Alkalien. Durch Eisenchlorid wird die Lösung der Substanz nur schwach roth gefärbt. Verfasser vermuthet in dieser Verbindung das *Acetat* des Acetylacetons. In Folge des leichten Zerfalls dieser Verbindung war nicht zu erwarten, daß dieselbe aus Acetylaceton beim Erhitzen mit Acetanhydrid entsteht. Diesbezügliche Versuche waren denn auch ohne Erfolg. *Einwirkung von Jodäthyl auf Silberacetylaceton.* Acetylaceton bildet im Gegensatz zu Benzoylaceton ein Silbersalz. Dasselbe entsteht durch Umsetzung des Natriumacetylacetons in kalter, wässriger Lösung mit Silbernitrat und fällt in farblosen Flocken aus, die sehr lichtempfindlich sind. Dieses über Schwefelsäure getrocknete Silbersalz reagirt mit Jodäthyl unter Bildung eines sauren und eines neutralen Productes. Das saure, in Natronlauge lösliche Product ist  $\alpha$ -*Äthylacetylaceton*,

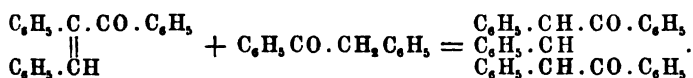


Siedep. 175 bis 180°. Die neutrale, in Alkalien unlösliche Substanz ist ein angenehm riechendes Oel, das bei 175 bis 180° siedet und mit Eisenchlorid keine Veränderung erleidet. In dieser Substanz liegt wahrscheinlich das  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -äthoxypropylen,

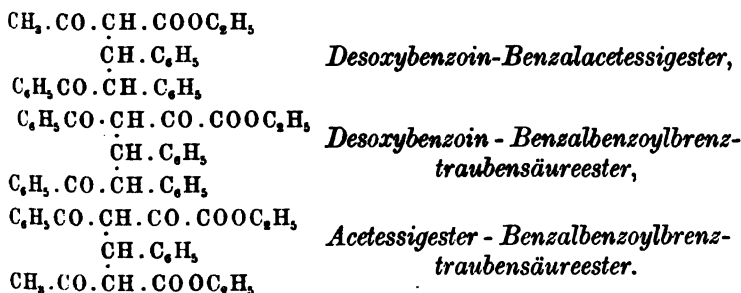


Verfasser zieht aus den mitgetheilten Versuchen den Schluss, daß in den 1,3-Diketonen, und zwar sowohl in freiem Zustande als auch in Form ihrer Salze, Hydroxyle vorhanden sind. Als Nachtrag sind noch einige Mittheilungen über das Verhalten von Acyl- resp. Alkyloxyisocrotonsäureäther angegeben. K.

F. Knoevenagel. Ueber die Bildung cyklischer Verbindungen aus 1,5-Diketonen. Synthese eines stellungsisomeren Camphers<sup>1)</sup>. — Behufs Untersuchung des Verhaltens der 1,5-Diketone gegen Hydroxylamin hat Verfasser zunächst eine Reihe dieser 1,5-Diketone dargestellt. Hierzu eignen sich besonders zwei Methoden. 1. Körper vom Typus des Acetessigesters lagern sich in Gegenwart von Alkali an ungesättigte Körper an, besonders dann, wenn im ungesättigten Körper das eine der doppelt gebundenen C-Atome gleichfalls zwischen zwei negativen Atomgruppen sich befindet. Eine Reaction, nach der die Bildung des Benzamarons aus Benzylidendesoxybenzoin in Gegenwart von Natriumalkoholat vor sich geht:



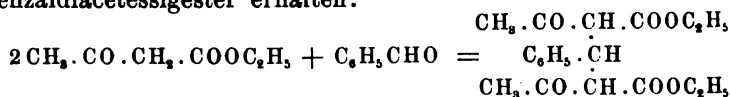
Nachstehende 1,5-Diketone wurden auf diese Weise erhalten und nach ihren Bildungsweisen wie folgt benannt:



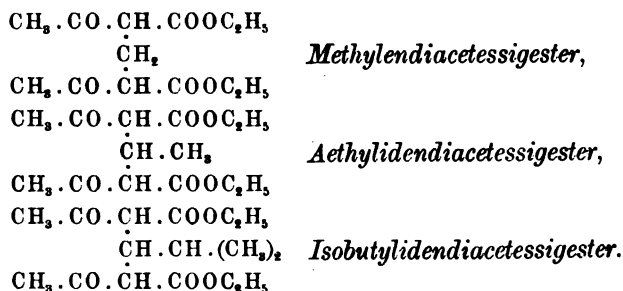
<sup>1)</sup> Ber. 26, 1085—1090.



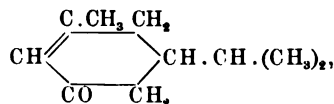
2. Bei der Einwirkung von Acetessigester auf Benzaldehyd in Gegenwart eines primären aliphatischen Amins hat Hantzsch neben geringen Mengen hydrirter Pyridinderivate hauptsächlich Benzaldiacetessigester erhalten:



Auf ähnliche Weise wurden folgende Diketone gewonnen:



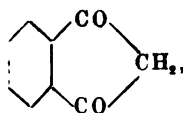
Von diesen Ketonen geht nur der Desoxybenzoin-Benzalbenzoylbrenztraubensäureester bei der Einwirkung von Hydroxylamin in ein *Tetraphenylpyridin* über. Bei den anderen Diketonen, die eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe an sechster Stelle einer  $\text{CO}$ -Gruppe gegenüber enthalten, tritt Wasserabspaltung ein unter Bildung von Derivaten eines *Tetrahydroketobenzols*, des  $\Delta_2$ -Keto-R-hexens. Diese Abspaltung von Wasser findet schon statt unter dem Einflusse von mild wirkenden Condensationsmitteln. Von den Derivaten des  $\Delta_2$ -Keto-R-hexens ist besonders das hervorzuheben, welches die Isopropylgruppe enthält und aus dem Isobutylidendiacetessigester entsteht. Diese Verbindung, das 3-Methyl-5-isopropyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen,



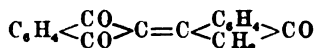
ist der erste Repräsentant der bisher unbekannten Campher der Metareihe. Der Körper ist flüssig, siedet bei 244 bis 245° und besitzt einen campherähnlichen, an Menthol erinnernden Geruch und einen stechend bitteren, kühlenden Geschmack. K.

Wilhelm Wislicenus u. Fritz Reitzenstein. Zur Kenntnis des Diketohydrindens<sup>1)</sup>. — Das Diketohydrinden,

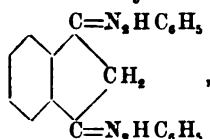
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 362—374.



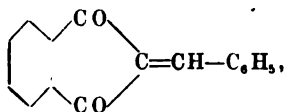
von W. Wislicenus geht beim Kochen mit Wasser in ein Condensationsproduct über, dem Wislicenus und Kötze die Formel



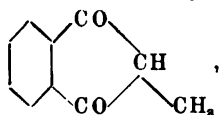
zuschrieben (Ann. 252, 79). Dieses Anhydrobisdiketohydrinden besitzt ein der Formel  $C_{18}H_{10}O_3$  entsprechendes Molekulargewicht. Als schwach saurer Körper bildet es ein gegen  $CO_2$  unbeständiges Na-Salz von der Formel  $C_{18}H_9O_3Na$ , ein dunkelrothes Pulver, welches sich mit außerordentlich intensiver, rothvioletter Farbe in Alkali löst. Entsprechend zusammengesetzt ist das Kupfersalz und Kalksalz. Es liefert in saurer Lösung ein Oxim von der Formel  $[C_{18}H_{10}O_3]=NOH$ , dessen Acetat sich über  $180^\circ$  zersetzt. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin wird das Anhydrobisdiketohydrinden in 2 Mol. Diketohydrindendiphenylhydrazon,



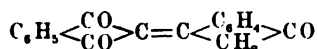
gespalten (Schmelzp. 171 bis  $172^\circ$ ). Ganz ähnlich verhält sich das Benzylidendiketohydrinden aus Diketohydrinden und Benzaldehyd von der Formel



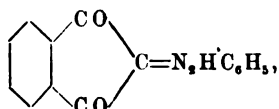
welches bei der Einwirkung von Phenylhydrazin sich in Diketohydrinden-di-phenylhydrazon und Benzyliden-Phenylhydrazin spaltet. Der gleiche Verlauf der Spaltung stützt die von Wislicenus und Kötze aufgestellte Formel. Methylidiketohydrinden,



kann mangels einer Methylengruppe keine analoge Condensation eingehen. Die Formel

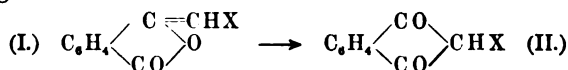


trägt auch der schwach sauren, einbasischen Natur der Verbindung Rechnung, als deren Träger die einzige Methylengruppe zu betrachten ist. Ein Derivat des Triketohydrindens ist das *Triketohydrinden- $\beta$ -Phenylhydrazon*,



Schmelzp. 190°, welches bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Diketohydrinden in essigsaurer Lösung sich bildet. *Mg.*

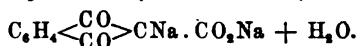
S. Gabriel u. Albert Neumann. Umlagerung von Phtalinderivaten in Abkömmlinge des  $\alpha, \gamma$ -Diketohydrindens<sup>1)</sup>. — Die Verbindungen, welche aus Phtalsäureanhydrid durch Condensation mit Säureanhydriden bzw. Säurehydraten hervorgehen, sind als Derivate des Phtalids (I.) aufzufassen<sup>2)</sup>; sie können jedoch in einfacher Weise in die isomeren, substituirten  $\alpha, \gamma$ -Diketohydrinden (II.) umgewandelt werden:



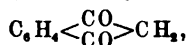
Als Beispiel dient *Phtalylessigsäure*. Die ältere Vorschrift zur Darstellung dieses Körpers<sup>3)</sup> wurde dadurch verbessert, daß statt des Natriumacetats Kaliumacetat in Anwendung gebracht wurde. 30 g Phtalsäureanhydrid werden mit 26 g wasserfreiem Kaliumacetat und 40 ccm Essigsäureanhydrid in einem Kolben auf dem Oelbade auf 150 bis 160° im Ganzen etwa zehn Minuten lang erhitzt, wobei schliesslich die Flüssigkeit heftig aufkocht und sich mit feinen Krystallblättchen erfüllt, bis sie nach Verlauf von zwei bis drei Minuten zu einem zähen, braunen Brei erstarrt. Nach dem Abkühlen werden 100 ccm heisses Wasser allmählich hinzugefügt. Der entstehende gelbe Brei wird abfiltrirt, mit heissem Wasser und schliesslich mit Alkohol, bis dieser farblos abläuft, gewaschen. Auf dem Filter verbleibt Phtalylessigsäure in einer Menge von 14 bis 15 g als hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol gereinigt werden kann. Fügt man zu der in Methylalkohol suspendirten Phtalylessigsäure eine Lösung von Natrium (0,8 g) in Holzgeist, so geht die Säure in Lösung. Bald darauf geseht das Gemisch zu einer gelben Gallerte, welche bei längerem Stehen dünn

<sup>1)</sup> Ber. 26, 951—955. — <sup>2)</sup> S. Gabriel, JB. f. 1884, S. 1272. — <sup>3)</sup> Ber. 10, 1552.

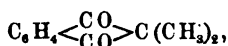
flüssig wird, indem sich ein körnig-krystallinischer, eigelber Niederschlag absetzt. Derselbe ist in Wasser mit gelber Farbe löslich, besitzt die Zusammensetzung  $C_{10}H_6O_3Na_2$  und ist das *Dinatriumsalz* der  $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden- $\beta$ -carbonsäure,



Beim Uebergießen des Dinatriumsalzes mit verdünnter Salzsäure entsteht ein Brei, welcher beim Erwärmen unter Kohlensäureentwicklung in Lösung geht. Aus letzterer scheiden sich beim Erkalten Krystalle von  $\alpha, \gamma$ -Diketohydrinden,



ab, welche bei 129 bis 131° schmelzen. Beim Versuche, das Dinatriumsalz der genannten Säure durch Methyljodid in die entsprechende Dimethylverbindung zu verwandeln, wurde *Dimethyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden*,



in farblosen, mit Wasserdampf flüchtigen Krystallen vom Schmelzpt. 103 bis 105° erhalten. Dieselben destillirten unzersetzt bei 258° unter 755 mm Druck.

Hr.

F. Nathanson<sup>1)</sup> berichtete im Anschluß an die Untersuchungen von Gabriel und Neumann<sup>2)</sup> über Umlagerungen von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des  $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens. Er erhielt *Natriumphenyldiketohydrinden*,  $C_6H_4(CO)_2CNaC_6H_5$ , durch Behandeln von Benzalphtalid (22 g) in warmer methylalkoholischer Lösung (200 ccm) mit Natrium (3 g) in ebenfalls methylalkoholischer Lösung in Form von schön rothen, in Alkohol leicht, in Benzol und Aether nicht löslichen Nadeln. Auf Zusatz einer Säure zu der wässerigen Lösung des Natriumphenyldiketohydrindens fällt das  $\beta$ -Phenyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden,  $C_6H_4(CO)_2CHC_6H_5$ , aus, welches aus Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden, bei 145° schmelzenden Blättern krystallisirt. Statt des Methylalkohols kann man auch absoluten Aethylalkohol mit gutem Erfolg verwenden, wendet man aber 96 proc. Alkohol an, so wird die Ausbeute sehr verringert, indem sich durch Aufspaltung des Benzalphtalids in Folge des Wassergehaltes des Alkohols viel Desoxybenzoincarbonsäure bildet. Das Phenyldiketohydrinden bildet sich auch, aber nur in geringer Menge, beim Kochen von Benzalphtalid mit alkoholischem Kali und beim Ver-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2576. — <sup>2)</sup> Siehe vorstehendes Ref.

seifen des Desoxybenzoincarbonsäureesters mit alkoholischem Kali. Es ist in Wasser nicht, in den übrigen Lösungsmitteln leicht löslich; die Lösungen sind gelb bis roth gefärbt, die alkoholische Lösung zeigt die rothe Farbe der Natriumverbindung. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit blauer Farbe auf. Das Phenyl-diketohydrinden zeigt das Verhalten einer starken Säure, es löst sich leicht mit rother Farbe in Alkalien und Ammoniak und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Aus Baryumcarbonat und Soda treibt es Kohlensäure aus unter Bildung der entsprechenden Salze; mit den Schwermetallen bildet es unlösliche Salze. Das weisse Silbersalz ist unbeständig, das Baryumsalz ist roth, das Kupfersalz blaugrün. Versuche, das Phenyl-diketohydrinden zu dem Phenylhydrinden zu reduciren, blieben ohne Erfolg. Das *Phenyl-diketohydrindenmonophenylhydrazon*,  $C_{21}H_{16}N_2O$ , durch Erwärmen von Phenyl-diketohydrinden mit Phenylhydrazin im Ueberschufs dargestellt, krystallisirt aus Eisessig oder absolutem Alkohol in feinen, gelben, verfilzten, bei 170 bis 174° schmelzenden Nadeln. *Phenyl-diketohydrindendioxim*,  $C_{16}H_{12}N_2O_4$ , durch Kochen von Phenyl-diketohydrinden (1 g) mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 g) und Soda (0,5 g) gewonnen, bildet kleine, weisse, bei 193 bis 196° schmelzende Nadeln. *Phenylmethyl-diketohydrinden*,  $C_6H_4(CO)_2C(-C_6H_5, -CH_3)$ , wird durch Kochen des Natriumphenyl-diketohydrindens mit Methylalkohol und Jodmethyl in würfelförmigen, farblosen, durchsichtigen, bei 154 bis 155° schmelzenden Krystallen erhalten. Das analog dargestellte *Aethylphenyl-diketohydrinden*,  $C_6H_4(CO)_2C(-C_6H_5, -C_2H_5)$ , bildet weisse, glänzende, bei 103 bis 105° schmelzende Blätter. Der durch Kochen von Natriumphenyl-diketohydrinden (2,2 g) mit Chloressigsäureester (2,5 g) in alkoholischer Lösung erhaltene *Phenyl-diketohydrindenessigsäure-Aethyläther*,  $C_6H_4(CO)_2C(-C_6H_5, -CH_2COOC_2H_5)$ , schmilzt bei 104°. *Phenylbrom-diketohydrinden*,  $C_6H_4(CO)_2CBrC_6H_5$ , entsteht beim Behandeln von Phenyl-diketohydrinden mit der äquimolekularen Menge Brom in Chloroformlösung und krystallisirt aus Benzol in weissen, bei 105° schmelzenden Nadeln. *Phenylchlor-diketohydrinden*,  $C_6H_4(CO)_2CClC_6H_5$ , durch Behandeln von Phenyl-diketohydrinden mit Phosphorpentachlorid gewonnen, krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen, gelben, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslichen, bei 114 bis 116° schmelzenden Nadeln und wird durch Erwärmen mit Anilin in das dünne, goldgelbe, bei 210 bis 211° schmelzende Blättchen darstellende *Anilidophenyl-diketohydrinden*,  $C_6H_4(CO)_2C(-C_6H_5, -NHC_6H_5)$ , übergeführt. *Bisphenyl-diketohydrinden*,  $C_6H_4(CO)_2C$

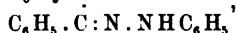
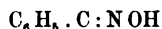
$(C_6H_5)_2C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_5$ , entsteht beim Einleiten gasförmiger salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Phenyldiketohydrinden, ferner beim Erwärmen von Phenyldiketohydrinden mit Natriumnitrit in verdünnter, alkoholischer Lösung und endlich auch beim Behandeln einer siedenden, alkoholischen Lösung von Phenyldiketohydrinden mit Amylnitrit. Es wird in weissen, lanzettförmigen, bei  $208^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten. *Dinitrophenyldiketohydrinden*,  $C_{15}H_9N_2O_6$ , bildet sich beim Eintragen von Phenyldiketohydrinden (1 g) in gut gekühlte, rauchende Salpetersäure (5 ccm). Es schmilzt bei  $128$  bis  $131^\circ$  und verpufft schwach beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt. Ebenso wie das Benzalptalid lagert sich auch das Aethylidenphtalid<sup>1)</sup> um. Beim Erhitzen desselben (1,6 g) in methylalkoholischer Lösung mit einer Lösung von Natrium (0,5 g) ebenfalls in Methylalkohol erhält man *Natriummethyl diketohydrinden* in schönen, granatrothen Nadeln und durch Zersetzen desselben mit Säuren das schon von W. Wislicenus<sup>2)</sup> beschriebene, bei  $82$  bis  $84^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Methyl diketohydrinden,  $C_6H_4(CO)_2CHCH_3$ . Bei der analog ausgeführten Umlagerung von Aethinptalid wurde neben einem in feinen, ziegelrothen, bei  $350^\circ$  noch nicht schmelzenden, in Alkohol, Eisessig, Alkalien und Säuren unlöslichen Nadeln krystallisirenden Körper, der noch nicht näher untersucht ist, *Bisdiketohydrinden*,  $C_6H_4(CO)_2CHCH(CO)_2C_6H_5$ , in langen, violetten, bei  $350^\circ$  noch nicht schmelzenden, in den niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslichen Nadeln gewonnen. In Ammoniak und Alkalien löst es sich mit violetter Farbe und wird durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert wieder ausgefällt.

Wt.

K. Auwers und M. Siegfeld. Zur Kenntniss der Benziloxime<sup>3)</sup>. — Im Gegensatz zu den Angaben von Minunni und Ortoleva<sup>4)</sup> haben die Verfasser gefunden, dass  $\alpha$ -Benzilmonoxim sehr leicht und glatt mit Phenylhydrazin in das erwartete *Benziloximhydrazon* übergeht, während die  $\beta$ -Verbindung unter den gleichen Bedingungen verharzt oder unangegriffen bleibt, dagegen mit bemerkenswerther Leichtigkeit bei höherer Temperatur in das Benzildihydrazon verwandelt werden kann. Aus beiden Oximen entsteht durch Anilin dasselbe Benziloximanil, nur reagirt die  $\alpha$ -Verbindung bei niedrigerer Temperatur und liefert bessere Ausbeuten als das  $\beta$ -Oxim. Aus dieser geringeren Reactionsfähigkeit des  $\beta$ -Oxims auch gegenüber salzsaurem Hydroxylamin folgt indefs

<sup>1)</sup> JB. f. 1886, S. 1412 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1889, S. 1563 ff. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 788–797. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 22, II, 183.

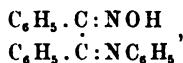
keineswegs, daß dieser Körper kein *normales Oxim des Benzils* und kein echtes Keton ist. Denn auch das Monohydrizon des Benzils, welches naturgemäß als echtes Keton aufgefaßt wird, reagirt mit Hydroxylamin weit schwieriger als das  $\beta$ -Monoxim. Auch bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohre wurde niemals das Benzilhydraxonoxim, welches sich aus dem  $\alpha$ -Oxim und Phenylhydrazin so leicht bildet, erhalten, sondern in einzelnen Versuchen geringe Mengen des Triphenylsotriazons, welches aus dem Hydraxonoxim durch Wasserabspaltung entsteht. Es ist deshalb auf die vorhergehende Entstehung des Hydraxonoxims zu schließen. Zur Erklärung dieses Verhaltens könnte man vermuthen, eine Formel ohne Ketongruppe für das Monohydraxon zu construiren, indessen auch das Monanil des Benzils ist ebensowenig reactionsfähig gegen Hydroxylamin. Es gelingt nicht, durch Einführung einer Oximidogruppe in diesen Körper das aus Anilin und  $\alpha$ -Benziloxim gewonnene Benziloximanil darzustellen, sondern je nach den Versuchsbedingungen entsteht durch Verdrängung des Anilrestes das  $\beta$ -Monoxim oder das  $\beta$ -Dioxim des Benzils. Es sei bemerkt, daß die *Haftenergie* der drei Reste :N.NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, :NOH und :NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> am Kohlenstoff in der gegebenen Reihenfolge abnimmt. *Benziloximhydraxon*,



erhält man am leichtesten, wenn man zu einer mäßig concentrirten alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Benzilmonoxim etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin zufügt, mit Eisessig ansäuert und das Ganze bei 30 bis 40° stehen läßt. Es scheiden sich weiße Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bei 173 bis 174° schmelzen. Die Substanz ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich, und wird leicht von Chloroform und Aether weniger leicht von Benzol und Eisessig und nur spurenweise von Ligroin aufgenommen. Sie löst sich in alkoholischem Kali mit gelber Farbe und wird auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Die braunrothe Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von Natriumnitrit tiefgrün. Die *Acetylverbindung* des *Benziloximhydraxons* entsteht bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die fein gepulverte Substanz unter Eiskühlung. Aus Chloroformlösung scheidet sich die Substanz bei Zusatz von Ligroin in glänzenden, gelben, rechteckigen Blättchen mit abgeschrägten Ecken ab, die bei 113° schmelzen. Aus heissem Alkohol erhält man schmale Blättchen, die bei 121 bis 122°

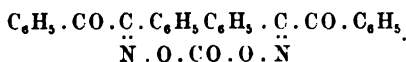
schmelzen, welche aus Chloroformlösung wieder in der ursprünglichen Krystallform vom Schmelzp. 113° erhalten werden können.

*Benziloximanil*,



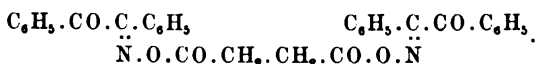
bildet sich bei der Digestion äquimolekularer Mengen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Monoxim und Anilin in alkoholisch-essigsaurer Lösung auf dem Wasserbade und bildet kleine, hellgelbe Nadeln, die constant bei 211 bis 212° schmelzen. Die Ausbeute an reinem Product beträgt bei Anwendung von  $\alpha$ -Oxim etwa 40 Proc. der Theorie, das  $\beta$ -Oxim liefert weniger und vermag auch nicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Anilin zu reagiren. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heissem Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin. Sie löst sich in alkoholischem Kali mit gelber Farbe und wird auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. Die gelbe Farbe der Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von Nitrit nicht geändert. Während man das beschriebene Benziloximanil durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Monanil des Benzils nicht erhalten konnte, bildet es sich leicht, wenn man fein gepulvertes Benzildianil und salzsaures Hydroxylamin in Alkohol suspendirt und einen bis drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Es spaltet sich Anilin ab. Die Verdrängung des zweiten Anilinrestes erfolgt erst bei erhöhter Temperatur. Essigsäureanhydrid verwandelt das Benziloximanil in eine *Acetylverbindung*, welche aus heissem Alkohol in gelblichweißen Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136° krystallisirt und von heissem Wasser oder kaltem alkoholischem Kali unter Rückbildung des Oximanils rasch verseift wird. Es gelang nicht, diese Acetylverbindung durch Einwirkung von Anilin auf die Acetylderivate der beiden Monoxime zu erhalten. — Nach der Theorie von Hantzsch sollten auch die Ester der Benziloxime mit zweibasischen Säuren eine verschiedenartige räumliche Lagerung der Kette, welche die beiden Oximolekeln verbindet, zeigen. In Uebereinstimmung mit dieser Theorie und gegen die Erwartung der Verfasser konnten zwei bestimmt von einander verschiedene Kohlensäureester und ebenso zwei Bernstein-säureester dargestellt werden. Die analogen Ester der Dioxime des Benzils sollten dagegen nur in *einer* Form zur Erscheinung kommen. Versuche über die Gewinnung dieser Substanzen werden in Aussicht gestellt.

*Kohlensäureester der Benzilmonoxime*,





Eine Lösung der Oxime in der berechneten Menge wässriger Alkalis wird zur Trockne verdampft, das fein gepulverte, gut getrocknete Salz in trockenem Benzol suspendirt und unter Eiskühlung eine Lösung von Phosgen in Benzol portionsweise unter Umschütteln hinzugefügt, bis die orangegelbe Farbe der Salze in Weiß übergegangen ist und der Geruch des Phosgens nicht mehr verschwindet. Die neu gebildeten Ester gehen bei genügender Menge von Benzol in Lösung. Man filtrirt vom Kochsalz ab, saugt zur Entfernung des überschüssigen Phosgens einen Luftstrom durch das Filtrat und fällt aus der abgedampften Benzollösung die Ester durch Zusatz von Ligroin, wobei sich dieselben allmählich, krystallinische Pulver abscheiden. Aus warmem Essigester erhält man sie in Form kleiner, glänzender, weißer Nadeln; die  $\alpha$ -Verbindung schmilzt bei  $122^{\circ}$ , die  $\beta$ -Verbindung bei  $163^{\circ}$ . Beide Ester sind in Alkohol und Aether schwer löslich, mäfsig in Essigester, leicht in Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Durch Alkali werden die Ester gespalten. Sie färben sich sofort gelb; die  $\alpha$ -Verbindung wird schneller zersetzt als die  $\beta$ -Verbindung. Säuert man an, so scheiden sich die freien Oxime ab, die durch ihre Schmelzpunkte, sowie die ihrer Acetate als  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Oxim erkannt wurden. *Bernsteinsäureester der Benzilmonoxime*



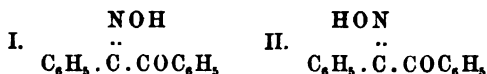
Diese werden in ganz analoger Weise durch Einwirkung von Succinylchlorid auf die trockenen Natriumsalze der Oxime gewonnen. Sie stellen kleine, prismatische, farblose Krystalle dar von denselben Löslichkeitsverhältnissen wie die Kohlensäureester. Die  $\alpha$ -Verbindung schmilzt bei  $164^{\circ}$ , die  $\beta$ -Verbindung bei  $195^{\circ}$ . Bei der Verseifung durch kaltes Alkali liefert jeder Ester das zugehörige Oxim zurück. Die Zersetzung der  $\alpha$ -Verbindung findet etwa 10 mal so rasch statt als die des  $\beta$ -Esters. Hr.

G. Minunni e G. Ortoleva. A proposito di due recenti pubblicazioni sulle ossime del benzile<sup>1)</sup>. — Die Verfasser vertheidigen sich gegen die Angriffe von Claus<sup>2)</sup> und Auwers und Siegfeld<sup>3)</sup>, ohne neues experimentelles Material beizubringen. v. Lb.

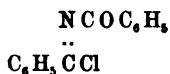
Ernst Beckmann und Arno Köster. Zur Umlagerung der Oximidverbindungen (III. Abhandlung). Umlagerung der

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 244—248. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 139—151. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 788—795.

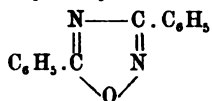
Benziloxime<sup>1)</sup>. — A. Benzilmonoxim kann nach der Theorie von Hantzsch und Werner in zwei Modificationen existiren, entsprechend der Formel



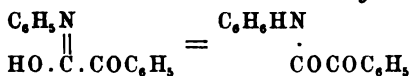
Von diesen Formeln kommt I. dem  $\alpha$ -Benzilmonoxim (Schmelzp. 134°) zu. Dasselbe geht bei Einwirkung von umlagernden Agentien<sup>2)</sup> in ein nicht isolirtes Product über, aus welchem durch hydrolytische Spaltung Ammoniak und Benzoësäure entstehen. Mit Phosphorpentachlorid liefert es ein dickflüssiges Oel, welchem als erstem Umlagerungsproduct die Constitution



zukommen mufs. Dasselbe siedet bei 188° und giebt im *nicht* destillirten Zustande mit Hydroxylamin Dibenzenylazoxim:



während das *destillirte* Oel sich wie eine Mischung von Benzoylchlorid und Benzonitril verhält. Durch Erhitzen bis über 200° wird  $\alpha$ -Benzilmonoxim fast glatt in die molekularen Mengen Benzoësäure und Benzonitril zerlegt. — Das  $\gamma$ -Benzilmonoxim (Schmelzp. 113°) entspricht der Formel II., da es mit Phosphorpentachlorid und nachfolgender Behandlung mit Soda neben Benzoylchlorid und salzsaurem Anilin *Benzoylameisensäureanilid*:

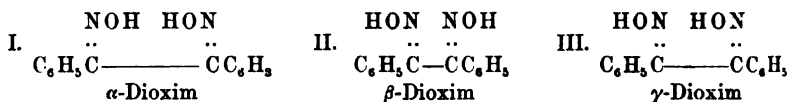


in haarfeinen, goldgelben Nadeln liefert, welche bei 63° schmelzen. Diese Verbindung wird beim Erhitzen mit Eisessig auf 180 bis 200° in Benzoësäure und Acetanilid zersetzt. Bei Einwirkung von Hydroxylamin entsteht ein Monoxim der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches mit dem Benzildioxim isomer ist und dessen Schmelzp. 205 bis 206° zufällig mit dem des  $\beta$ -Benzildioxims übereinstimmt. Dieses *Anilidoxim* liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetat vom Schmelzp. 140° und bei der Umlagerung mittelst Phosphorpentachlorids Oxanilid. Die Synthese des Benzoyl-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 274, 1—36; II. Abhandlung: JB. f. 1889, S. 1146 ff. —

<sup>2)</sup> Beckmann und Günther, JB. f. 1889, S. 1154 ff.

ameisensäureanilids gelang durch Behandeln des Anilinsalzes der Benzoylameisensäure mit Phosphorpenta- und Phosphoroxychlorid. Beim Erwärmen von  $\gamma$ -Benziloxim mit concentrirter Schwefelsäure entstand nicht das Product seiner einfachen Umlagerung, sondern dessen Spaltungsproducte Benzoësäure und Anilin, welche durch die concentrirte Schwefelsäure in Sulfanilsäure übergeführt worden waren. In der Hitze verhält sich das  $\gamma$ -Benziloxim ganz wie die  $\alpha$ -Verbindung. Es hat sich gezeigt, daß der Zersetzung der  $\alpha$ -Verbindung eine Umlagerung in die  $\gamma$ -Verbindung vorausgeht. Von Hantzsch und Werner<sup>1)</sup> und Claus<sup>2)</sup> werden umgekehrt der  $\alpha$ -Verbindung die Formel II., dem  $\gamma$ -Oxim hingegen die Formel I. zuertheilt. — B. Benzildioxim kann theoretisch in drei Modificationen bestehen:



Den drei bekannten Dioximen werden auf Grund der Umlagerungen, die sie erleiden, die obigen Formeln zuertheilt. Diese Formulirung steht theilweise mit den Annahmen anderer Autoren in Widerspruch. Wegen der darauf bezüglichen Discussion muß auf das Original verwiesen werden. Das  $\beta$ -Benzildioxim ist die beständigste der drei Verbindungen.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Dioxim können in die  $\beta$ -Verbindung verwandelt werden, während eine Umkehrung dieser Reaction nicht beobachtet worden ist. Durch Phosphorpentachlorid, sowie durch Phosphorpentoxyd wird das  $\beta$ -Dioxim in Oxanilid umgelagert. Bei Behandlung desselben mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bildet sich als Umwandlungsproduct die *p*-Disulfosäure des Oxanilids,  $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , deren Baryumsalz schwer löslich ist und welche beim Kochen mit Salzsäure in Oxalsäure und Sulfanilsäure zerfällt. In dem  $\beta$ -Dioxim müssen sich also beide Phenyle in correspondirender Lage mit N-Hydroxylen befinden. Das  $\alpha$ -Benzildioxim liefert bei der Umlagerung das Dibenzenylazoxim. Keine der Phenylgruppen ist an Stickstoff getreten und es wird gezeigt, daß sich demnach im  $\alpha$ -Dioxim Phenyl und N-Hydroxyl nicht in correspondirender Lage befinden können. Das  $\gamma$ -Dioxim scheidet sich aus der Lösung seines Natriumsalzes je nach der Verdünnung, Temperatur, Dauer

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 35; vgl. dagegen Ber. 25, 2169. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 44, 317.

der Fällung (durch  $\text{CO}_2$  oder  $\text{HCl}$ ) mit sehr verschiedenem Wassergehalt ab, welcher durch Erhitzen auf  $130^\circ$ , aber auch schon durch längeres Stehen im Exsiccator entfernt werden kann. Das Molekulargewicht des wasserfreien Präparates wurde zu 240 gefunden. Bei der Behandlung des  $\gamma$ -Dioxims mit umlagernden und zugleich wasserentziehenden Agentien wurde weder das normale Anhydrid der Oxime, noch Oxanilid erhalten, sondern es entstand dasselbe Umlagerungsproduct wie bei  $\alpha$ -Dioxim, das Dibenznylazoxim. Dieser Umstand ist leicht zu erklären durch den beobachteten leichten Uebergang von  $\gamma$ -Dioxim in die  $\alpha$ -Verbindung, und zwar findet derselbe statt, wenn das  $\gamma$ -Dioxim mit Essigsäureanhydrid aufgekocht wird, wobei es in das  $\alpha$ -Dioximacetat übergeht. Bei der besprochenen Umlagerung des  $\gamma$ -Dioxims mit Phosphorpentachlorid oder -oxychlorid hatte sich in sehr geringer Menge ein hochschmelzendes Product gebildet, welches als das eigentliche Umlagerungsproduct des  $\gamma$ -Dioxims auf folgende Weise in guter Ausbeute erhalten wurde: In reinen Aether trägt man pulverförmiges Phosphorpentachlorid in reichlichem Ueberschuß ein, erhitzt zum Sieden und fügt nun portionsweise das  $\gamma$ -Dioxim hinzu. Die abgegossene ätherische Lösung wird nach dem Erkalten mit Eis und Wasser behandelt, mit Natriumsulfat getrocknet. Sie hinterläßt einen festen Rückstand, der in siedendem Alkohol schwer löslich ist und daraus in zarten Nadelchen vom Schmelzp.  $204^\circ$  krystallisirt. Die Molekulargewichtsbestimmung und die Analyse zeigte, daß ein Isomeres der Benzildioxime vorlag, nämlich *Phenylbenzoylharnstoff*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHCOC}_6\text{H}_5$ , welcher behufs Identificirung aus Monophenylharnstoff und Benzoylchlorid synthetisch dargestellt wurde.

Hr.

Béhal und Auger. Einwirkung von Malonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Chloraluminium<sup>1)</sup>. — Béhal und Auger untersuchten die *Einwirkung von Malonylchlorid auf Toluol, Aethylbenzol, die drei Xylole, Mesitylen, Cymol und Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid* und fanden, daß dabei erstlich ein Monoketon vom allgemeinen Typus  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , ferner ein Diketon vom allgemeinen Typus  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$  und endlich noch durch Abspaltung und Wiederfixirung der Seitenketten der Kohlenwasserstoffe eine Reihe von Kohlenwasserstoffen gebildet werden.

Wt.

A. Béhal und V. Auger. Ueber einige symmetrische aromatische  $\beta$ -Diketone<sup>2)</sup>. — Im Anschluß an ihre früheren Mit-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 562. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 696.

theilungen<sup>1)</sup> berichten Verfasser über weitere aus Malonylchlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Hülfe von Aluminiumchlorid dargestellten Diketone. Die Producte der Reaction sind: 1. Ein Diketon vom Typus  $R.CO.CH_2.COR$ . 2. Ein Monoketon vom Typus  $R.CO.CH_3$ , und 3. ein neuer, durch Vereinigung zweier Reste entstandener Kohlenwasserstoff. Die Monoketone entstehen in Folge einer unvollständig verlaufenden Reaction, indem das Ketonsäurechlorid,  $R.CO.CH_2.CO.Cl$ , bei Anwesenheit von Wasser in Salzsäure und die Säure  $R.CO.CH_2.COOH$  zerfällt. Diese Ketonsäure geht aber, wie die meisten dieser Säuren, unter Verlust von Kohlensäure in das Keton  $R.CO.CH_3$  über. Der Malonylrest wird in dem aromatischen Kern in p-Stellung zur Seitenkette fixirt. Alle die Diketone verhalten sich wie Säuren, indem sie Metallderivate bilden. Z. B. geben sie mit Eisensalzen mehr oder weniger violett gefärbte Verbindungen, die auf Zusatz von Wasser als roth gefärbte und gut krystallisirte Körper ausfallen. Die Diketone sind ferner krystallisirbar, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solventien und in wässrigen Alkalilösungen. Unter dem Einfluß von kaustischen Alkalien zerfallen sie in eine monobasische Säure und ein Monoketon nach folgender Gleichung:  $R.CO.CH_2.CO.R + RHO = R.COOR + CH_3COR$ . Die Stabilität dieser Diketone scheint mit dem Gehalt an Kohlenstoff zu wachsen. Zur Darstellung derselben macht Verfasser folgende Angaben: In 100 g des Kohlenwasserstoffs werden 30 g Malonylchlorid gelöst und zur Lösung alsdann in der Kälte allmählich 60 g Aluminiumchlorid zugefügt. Hierauf erwärmt man auf 50 bis 60°, gießt die Reaktionsmasse auf Eis, decantirt die obere Schicht und extrahirt den mit Salzsäure angesäuerten Rest mit Aether. Der Rückstand der ätherischen Lösung wird mit der decantirten Kohlenwasserstofflösung vereinigt, worauf das Diketon auskrystallisiren kann. Für den Fall, daß dies nicht eintritt, muß das Keton mit Hülfe der Kupferverbindung isolirt werden. Zu diesem Zwecke läßt Verfasser zuerst 30 g Aluminiumchlorid auf eine Lösung von 30 g Malonylchlorid in 100 g Schwefelkohlenstoff einwirken, entfernt dann in der Kälte das Lösungsmittel, fügt hierauf den Kohlenwasserstoff und allmählich den Rest des Aluminiumchlorids (30 g) zu. Hierauf wird nach Zusatz von 25 g Kupferacetat mit Wasserdampf destillirt. Der Kohlenwasserstoff und das Monoketon gehen über, während das Diketon als Kupfersalz zurückbleibt, das zu-

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 787, 1325.

nächst mit kochendem Wasser und dann event. mit Alkohol ausgewaschen wird. Durch Zersetzung des Kupfersalzes mit concentrirter wässriger Salzsäure erhält man das Keton, das durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt werden kann.

1. *Ditoluylmethan*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2 \cdot \text{CH}_2$ , bis — (*Methophenyl-1,4*) *propanedion-1,3*, entsteht aus Malonylchlorid und Toluol und krystallisirt nach dem Abdestilliren des Kohlenwasserstoffs. Lange Nadeln, Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol  $126^\circ$ . Concentrirte Lauge spaltet die Verbindung beim Kochen in *Aethanoyl-p-toluol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , und *p-Methylbenzoesäure*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ . 2. *Diäthobenzoylmethan*,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2 \cdot \text{CH}_2$ , wurde aus Malonylchlorid und Aethylbenzol dargestellt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Masse in eine Mischung von Eis und Natronlauge eingegossen und aus der alkalischen Lösung alsdann das Diketon mit einer Säure ausgefällt. Es krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln, Schmelzp.  $42^\circ$ . Durch schmelzendes Natronhydrat wird es in *Aethanoyläthylbenzol*,  $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5$ , Siedep.  $235^\circ$ , spec. Gew. 0,9719 bei  $0^\circ$ , und *p-Aethylbenzoesäure* zerlegt. Neben dem Diketon wurde bei dieser Reaction noch *m-Diäthylbenzol* isolirt. 3. *Di-o-xyloylmethan*,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2$ . Die nach Beendigung der Reaction das Product enthaltende Xylollösung wurde im Vacuum abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Diketon schmilzt bei  $138^\circ$  und wird durch concentrirtes Alkali leicht in *Aethanoyldimethylbenzol*, Siedep.  $243$  bis  $244^\circ$ , spec. Gew. 1,0185 bei  $0^\circ$ , und Dimethylbenzoesäure gespalten. 4. *Di-m-xyloylmethan* ist in Alkohol und Essigsäure leicht löslich und krystallisirt daraus in Prismen. Schmelzp.  $82^\circ$ . Neben diesem Diketon wurde bei der Reaction noch eine bei  $222$  bis  $223^\circ$  schmelzende, aus Essigsäure sehr gut krystallisirende Substanz erhalten. Concentrirte Natronlauge zerlegt das Diketon in ein bei  $241^\circ$  siedendes Monoketon und Dimethylbenzoesäure. 5. *Di-p-xyloylmethan*,  $[(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{CO}]_2 \cdot \text{CH}_2$ , krystallisirt aus Alkohol in kleinen Gebilden,

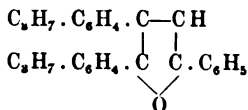
Schmelzp.  $101$  bis  $102^\circ$ , die in Alkohol schwer, in Benzol, Ligroin leicht löslich sind. Das Natriumsalz ist in überschüssigem Alkali schwer löslich. Concentrirte Natronlauge zersetzt es in *Aethanoyl-p-xylol*, Siedep.  $225^\circ$ , spec. Gew. 1,0154 bei  $0^\circ$ , und Dimethylbenzoesäure. 6. *Di-p-mesitylmethan*,  $[(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{CO}]_2 \cdot \text{CH}_2$ ,

wurde aus der Reaktionsmasse mit Hülfe des Kupfersalzes isolirt. Schmelzpunkt nach der Krystallisation aus Alkohol  $96$  bis  $97^\circ$ .



Beim Erhitzen desselben mit concentrirtem Alkali auf 300° in geschlossenen Rohr entsteht *Aethanoylmesitylen*, Siedep. 237° bei 758. mm, und *Isodurylsäure*, Schmelzp. 151 bis 151,5°. Diese Reaction wurde auch auf Cymol und Naphtalin ausgedehnt, aber die Resultate waren ungenügend. K.

Alex. Smith. Ueber Condensation mit Cyankalium<sup>1)</sup>. Unter dem Einfluß von Kaliumcyanid vereinigt sich Benzoin mit Acetophenon zu Desylacetophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ , dessen Darstellung und Eigenschaften bereits früher<sup>2)</sup> beschrieben wurden. Als Nebenproduct entsteht dabei eine in Eisessig schwer lösliche Substanz, die aber wahrscheinlich keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge verschiedener Verbindungen darstellt. Diese Wirkung des Cyankaliums scheint allgemein und einerseits durch die Anwesenheit einer Hydroxygruppe im Benzoin, vermuthlich auch einer benachbarten Carbonylgruppe, sowie andererseits durch die Condensationsfähigkeit des Methylwasserstoffs des Ketons bedingt zu sein. So bildet auch *Piperonoin* mit Acetophenon sehr leicht eine bei 155° schmelzende Verbindung, in der Verfasser das gewünschte Condensationsproduct vermuthet und das er Phenacyldesoxypiperonoin benennt. *Cuminoin*, zu dessen Darstellung Verfasser das Röfslersche Verfahren<sup>3)</sup> insofern abändert, als nur 5 g Cuminol auf einmal angewendet werden und nicht länger als eine Stunde gekocht wird, liefert mit Acetophenon das *Phenacyldesoxycuminoin*,  $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot (C_3H_7 \cdot C_6H_4) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Zur Herstellung dieses Productes werden 3 g Cuminoin, 1,3 g Acetophenon, 0,5 g Cyankalium, 12 g Alkohol und 6 g Wasser drei bis fünf Stunden am Kühler gekocht. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene Niederschlag krystallisirt aus Alkohol in federartigen Büscheln von weißen Nadeln. Schmelzp. 145°. Wie bei allen 1,4-Diketonen gelingt auch hier die Ueberführung in das entsprechende Furfuranderivat, das *α-β-Dicumyl-α'-phenylfurfuran*,

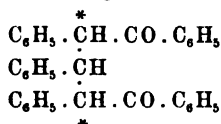


sehr leicht. Man löst zu diesem Zwecke das Phenacyldesoxycuminoin in concentrirter Schwefelsäure und läßt die Mischung

<sup>1)</sup> Ber. 26, 60–65. — <sup>2)</sup> Ber. 23, 636; JB. f. 1890, S. 1328.  
<sup>3)</sup> Ber. 14, 323.

einige Stunden stehen. Beim Eingieſſen in kaltes Waſſer ſcheidet ſich alſdann eine weiſſe Maſſe aus, die aus verdünntem Alkohol in dünnen, weiſſen Tafeln krystalliſirt, Schmelzp. 85°. Das *Phenylhydrazon* des Phenacyldeſoxycuminoinſ bildet ſich, wenn man letztere Verbindung mit überſchüſſigem Phenylhydrazin und Eiſſeſſig zwei biſ drei Minuten kocht. Eſ krystalliſirt aus Alkohol in Büſcheln von kleinen Nadeln, Schmelzp. 162 biſ 163°. Die Reaction ſcheint, wie beim Deſylacetophenon, unter Verluſt von 2 Mol. Waſſer zu verlaufen. Verfaſſer läſt eſ unentſchieden, ob daſ Product ein Orthodiazin oder ein Pyrrolderivat iſt. Von negativem Reſultate war der Verſuch zur Darſtellung deſ *Phenacylphenyleſſigſäureeſterſ* aus Mandelſäureeſter und Acetophenon, da wahrſcheinlich daſ Cyankalium zur Verſeifung deſ Eſterſ diente. K.

E. Knoevenagel und R. Weiſſgerber. Ueber raumisomere Benzamarone<sup>1)</sup>. — Daſ von Zinin<sup>2)</sup> durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Deſoxybenzoin unter Luftzutritt dargeſtellte Benzamaron iſt von Japp und Klingemann<sup>3)</sup> durch eine äufſerſt glatt verlaufende Syntheſe durch Condensation von Deſoxybenzoin und Benzaldehyd mit alkoholischem Kali erhalten worden. Dadurch iſt für den Körper die nachfolgende Conſtitutionsformel wahrſcheinlich gemacht:

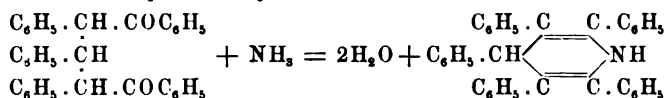


Da für den Körper von Zinin, Knoevenagel und Japp und Klingemann verſchiedene Schmelzpunkte gefunden wurden, ſo lag die Vermuthung nahe, daſ die Verſchiedenheit der Schmelzpunktangaben durch daſ Vorhandenſein zweier raumisomerer Körper bedingt ſei, für deren Exiſtenz die obige Formel ſpricht, welche zwei (gesternte) aſymmetriſche Kohlenſtoſſatome enthält. Daſ nach den Angaben von Japp und Klingemann dargeſtellte Benzamaron war rein weiſſ, von krystalliniſcher Beſchaffenheit und zeigte den Schmelzp. 207 biſ 209°. Eſ gelang, dieſeſ Rohproduct in zwei Iſomere zu zerlegen. Wird daſ fein zerriebene Rohbenzamaron mit Alkohol zu einem dünnen Brei verrieben und eine halbe Stunde auf dem Waſſerbade digerirt, ſo werden harzige Beſandtheile und daſ in Alkohol leicht löſliche Benzylidendes-

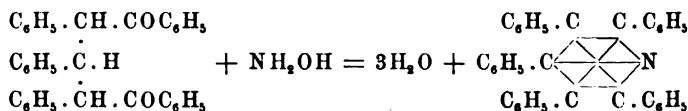
<sup>1)</sup> Ber. 26, 436—441. — <sup>2)</sup> Zeiſchr. f. Chem. 1871, S. 127. — <sup>3)</sup> JB. f. 1888, S. 1613.



oxybenzoin<sup>1)</sup> entfernt. Aus dem zurückbleibenden Gemenge der isomeren Benzamarone nimmt 85 proc. Essigsäure nach drei- bis vierstündigem Kochen am Rückflusskühler fast nur das bei 179 bis 180° schmelzende *Isobenzamaron* auf, welches sich beim Erkalten ausschied und aus Amylalkohol wiederholt umkrystallisirt werden konnte, ohne seinen Schmelzpunkt zu ändern. Das hochschmelzende *Benzamaron* hat den Schmelzp. 217 bis 218°. In ganz reinem Zustande kann es durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol oder Eisessig erhalten werden. Alsdann steigt der Schmelzp. auf 218 bis 219°. Das Isobenzamaron hat mit dem Benzamaron äußerlich viel Aehnlichkeit, beide krystallisiren in kleinen Nadeln, die sich zu nierenförmigen Gebilden vereinigen. Die Löslichkeit des Isobenzamarons in Eisessig, Alkohol und Benzol ist gröfser als die seines Isomeren. 100 Thle. Benzol lösen bei 12° 1,6 Thle. Benzamaron und 4,1 Thle. Isobenzamaron. Die Structuridentität der isomeren Benzamarone sollte durch Einwirkung von Ammoniak auf dieselben erwiesen werden, wobei ein und dasselbe dihydrierte Pyridinderivat zu erwarten war:



Das hochschmelzende Benzamaron wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak fünf Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Der Bombeninhalte lieferte beim Fällen mit Wasser einen harzigen Körper, aus welchem geringe Mengen farbloser Krystalle vom Schmelzp. 239 bis 240° erhalten werden konnten. Analog der von Michael<sup>2)</sup> bei Bildung des  $\alpha$ - $\gamma$ -Lutidin- $\beta$ -carbon säureesters aus Acetessigester, Acetaldehyd und Aldehydammoniak konnte hier unter Freiwerden von Wasserstoff das Pentaphenylpyridin selbst sich gebildet haben. Diese Vermuthung wurde durch die glatt verlaufende Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzamaron bestätigt. Wird Benzamaron mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch wässriger Lösung sechs Stunden im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten direct prachtvolle Krystalle des oben beschriebenen, bei 239 bis 240° schmelzenden Körpers aus:



<sup>1)</sup> Vgl. diesen JB., S. 1466 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, S. 826 ff.

Das *Pentaphenylpyridin* ist sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und kochendem Eisessig, aus welchem es sich in kurzen, glänzenden Säulen ausscheidet. Es hat in Folge der vielen Phenylgruppen in der Molekel keine basischen Eigenschaften. Das Isobenzamaron giebt mit Hydroxylamin ebenfalls Pentaphenylpyridin, welches sich als völlig identisch mit dem beschriebenen erwies. Mit den beiden Benzamaronen angestellte Umlagerungsversuche haben ein negatives Resultat ergeben. *Hr.*

Felix Klingemann. Die Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoin<sup>1)</sup>. — Unter Bezugnahme auf die von Knoevenagel gemeinschaftlich mit Weißgerber und Klages<sup>2)</sup> ausgeführten Arbeiten theilt der Verfasser vorläufig einige Beobachtungen mit, die von denen der Genannten in einigen Punkten abweichen, indem er zugleich auf eine demnächst in den Annalen für Chemie erscheinende ausführlichere Abhandlung verweist. Bei der Condensation von Desoxybenzoin und Benzaldehyd durch alkalische Mittel (am besten Natriumäthylat) wurden je nach den Versuchsbedingungen vier Producte erhalten. Diese sind 1. Benzamaron, 2. Benzylidendesoxybenzoin,  $C_{21}H_{16}O$ , 3. eine Verbindung  $C_{21}H_{16}O$  unbekannter Constitution vom Schmelzp. 88 bis 89°, 4. Amarsäure bezw. dessen Anhydrid,  $C_{23}H_{20}O_3$ . Das Benzamaron zerfällt bei der Destillation glatt im Sinne der Gleichung:  $C_{35}H_{28}O_2 = C_{21}H_{16}O + C_{14}H_{12}O$  (Desoxybenzoin). Hierbei entstehen gleichzeitig die isomeren Verbindungen  $C_{21}H_{16}O$ , nämlich das bei 101° schmelzende Benzylidendesoxybenzoin und der oben erwähnte, bei 88 bis 89° schmelzende Körper. Das erste wurde als ungesättigtes Keton erkannt durch die Reduction, welche zu einem bei 118° schmelzenden Dihydroproducte, wahrscheinlich dem Benzyl-desoxybenzoin, führte, und durch die Darstellung eines bei 166 bis 167° schmelzenden Hydrazons (Schmelzpunkt nach Knoevenagel und Weißgerber 163 bis 164°). Dieses Keton vereinigte sich mit Hülfe von Natriumäthylat mit Desoxybenzoin wieder zu Benzamaron. Durch Einwirkung von Salzsäure werden beide Verbindungen  $C_{21}H_{16}O$  in Chlorwasserstoffadditionsproducte übergeführt. Hierbei liefert das Benzylidendesoxybenzoin zum größten Theil einen bei 172°, zum geringeren Theil einen bei 135° schmelzenden Körper, die isomere Verbindung dagegen fast nur den bei 172° schmelzenden. Da aus diesem das ungesättigte Keton erhalten wird, so kann die bei 88 bis 89° schmelzende Verbindung in das Benzylidendesoxybenzoin übergeführt werden. —

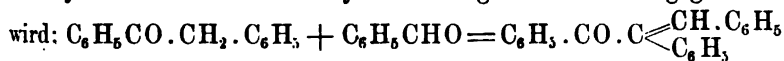
<sup>1)</sup> Ber. 26, 818–820. — <sup>2)</sup> Siehe vorstehendes Ref.

Bei der Condensation von Desoxybenzoin und Benzaldehyd durch Salzsäure wurden vier Körper von constantem Schmelzpunkt erhalten: 1. eine Verbindung  $C_{21}H_{17}OCl$  vom Schmelzp. 172°, 2. eine Verbindung der gleichen Formel, welche scharf bei 133° schmolz, 3. Benzylidendesoxybenzoin, 4. die damit isomere Verbindung  $C_{21}H_{16}O$ . Verfasser hält die für das Benzamaron von Knoevenagel und Weisgerber angenommene Constitution noch nicht für endgültig bewiesen. Hr.

F. Klingemann. Ueber die Condensation von Desoxybenzoin mit Aldehyden und Ketonen<sup>1)</sup>. — Verfasser hat früher<sup>2)</sup> mitgetheilt, daß sich unter Mitwirkung von alkoholischer Kalilauge Desoxybenzoin und Benzaldehyd zu einem Product vereinigen, das identisch ist mit demjenigen, das Zinin aus Desoxybenzoin durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und Luft dargestellt und *Benzamaron* genannt hat und das Knoevenagel aus Desoxybenzoin und Benzoin mittelst alkoholischer Kalilauge erhalten hat. Die Untersuchung dieser Reaction hat Verfasser von Neuem aufgenommen und geprüft, ob diese Reaction durch Ersatz des Benzaldehyds durch Acetophenon und Furfurol zu verallgemeinern sei. *Benzamaron*,  $C_{21}H_{16}O$ , schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 217 bis 218°. Ersetzt man bei der Darstellung des Benzamarons den Benzaldehyd durch *m*-Nitrobenzaldehyd, erhält man *m*-Nitrobenzamaron, das aus Eisessig in gelblichen Nadelchen, Schmelzp. 220°, krystallisirt. Im Gegensatz zu Benzamaron, das beim Erhitzen in Desoxybenzoin und einen Körper  $C_{21}H_{16}O$  zerfällt, liefert das Nitrobenzamaron bei gleicher Behandlung nur schmierige Zersetzungsproducte. Ebenso wenig konnte durch Einwirkung von Natriumäthylat eine nitrirte Amino-säure erhalten werden. *Äthyl-desoxybenzoin* tritt mit Benzaldehyd nicht in Reaction, woraus Verfasser schließt, daß die  $CH_2$ -Gruppe des Ketons an der Reduction theilhaftig ist. Die Zerlegung des Benzamarons durch Hitze erfolgt am besten durch Destillation im Vacuum. Man erhält dabei neben Desoxybenzoin zwei andere isomere Verbindungen von der Formel  $C_{21}H_{16}O$ . Die eine, die  $\alpha$  bezeichnete Verbindung bildet farblose, durchsichtige Prismen, Schmelzp. 101 bis 202°, die andere, mit  $\beta$  bezeichnete Verbindung bildet entweder hellgelbe, gut ausgebildete Krystalle, oder sehr feine, büschelförmig gruppirte Nadeln, Schmelzp. 89 bis 90°. Die  $\alpha$ -Verbindung läßt sich leicht wieder in Benzamaron zurückverwandeln, wenn man dieselbe in alkoholischer Lösung mit De-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 275, 50—83. — <sup>2)</sup> Ber. 21, 2934.

oxybenzoin und einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge kurze Zeit stehen läßt. Mit der  $\beta$ -Verbindung fand unter denselben Bedingungen keine Veränderung statt. Ferner giebt die  $\alpha$ -Verbindung beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$  ein *Hydrazon*, die  $\beta$ -Verbindung dagegen nicht. Das Hydrazon krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Nadeln, Schmelzp.  $164^\circ$ . Die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure wird nach einiger Zeit oder sofort auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv grün. Wenn die  $\alpha$ -Verbindung in alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt wird, so erhält man durch Ausschütteln der durch Wasser verdünnten Reactionsflüssigkeit mit Aether eine Substanz, die aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt, Schmelzp.  $118^\circ$ . Der wässerige Theil der Reactionsflüssigkeit enthält eine Substanz, die auf Zusatz von Salzsäure ausfällt und deren Eigenschaften mit denen des Amarsäureanhydrids übereinstimmen. Letztere Substanz entsteht auch bei längerem Kochen der  $\alpha$ - sowie der  $\beta$ -Verbindung mit Natriumäthylat, während Natriummethylat keine Veränderung der beiden Verbindungen bewirkt. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:  $C_{21}H_{16}O + C_2H_5OH + NaHO = C_{23}H_{21}O_3Na + H_2$ . Verfasser schließt aus diesen Reactionen, daß die  $\alpha$ -Verbindung ein Keton ist, das mit dem Benzamaron noch in directem Zusammenhang steht und das durch Condensation von je 1 Mol. Desoxybenzoin und Benzaldehyd nach folgender Gleichung gebildet

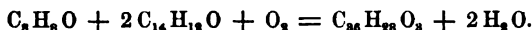


+  $H_2O$ . Das *Amarsäureanhydrid*,  $C_{23}H_{20}O_2$ , wird nach Angabe des Verfassers am besten durch directes Erhitzen von Desoxybenzoin und Benzaldehyd mit Natriumäthylat erhalten. Zu diesem Zwecke werden 45 g Natrium in viel Alkohol gelöst und der Lösung 90 g Desoxybenzoin und 90 g Benzaldehyd zugefügt. Nach drei- bis vierstündigem Kochen wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in vier bis fünf Liter Wasser gegossen. Nach Verlauf von 12 Stunden wird filtrirt, die wässerige Lösung mit Salzsäure gefällt, die abgeschiedene Amarsäure getrocknet und aus Essigäther umkrystallisirt. Die Amarsäure selbst ist unbeständig. Wie Natriumäthylat zersetzt auch Natriumisobutylat das Benzamaron unter Bildung der *Dimethylamarsäure*, die aus Benzol in feinen Nadeln krystallisirt, Schmelzp.  $182^\circ$ . *Verhalten der Amarsäure gegen Ammoniak*: Beim Erhitzen des Anhydrids mit alcoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$  entstehen zwei indifferente Verbindungen und eine Säure. Aus der Re-

actionsmasse werden zunächst durch Wasser die indifferenten Verbindungen und im ammoniakalischen Filtrat durch Chlorwasserstoff die neue Säure gefällt. Erstere werden durch Krystallisiren aus Benzol getrennt, wobei sich die eine in feinen, weissen Nadeln Schmelzp. 145 bis 152°, die andere in flachen, farblosen Kryställchen, Schmelzp. 124°, abscheidet. Die Säure krystallisirt aus Benzol in durchsichtigen, prismatischen Krystallen, Schmelzp. 127 bis 135°, und hat die Zusammensetzung  $C_{23}H_{24}O_4$ . Dieselbe ist einbasisch und geht beim Erhitzen in Amarsäureanhydrid über. Das *Amid* dieser Säure ist die eine der beiden erwähnten indifferenten Verbindungen und zwar die zweite, bei 124° schmelzende Substanz  $C_{23}H_{25}NO_3$ , während die andere, bei 152° schmelzende Substanz das *Amid* der Amarsäure,  $C_{23}H_{25}NO_2$ , ist. *Verhalten des Amarsäureanhydrids gegen Mineralsäuren:* Beim Erhitzen des Anhydrids mit Salpetersäure, die mit Eisessig verdünnt ist, und ferner beim Erhitzen mit alkoholischer Schwefelsäure tritt Spaltung ein unter Bildung einer aus Benzol in feinen, farblosen Nadeln krystallisirenden Substanz vom Schmelzp. 168° und der Zusammensetzung  $C_{21}H_{18}O_2$ . Dieselbe ist in Ammoniak unlöslich und geht beim Verseifen mit alkoholischem Kali in ein wasserlösliches Kalisalz über, aus dem durch Chlorwasserstoff die freie Säure gefällt wird, die aber sehr leicht beim Umkrystallisiren wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeht. Bei der Behandlung einer alkalischen Lösung der Verbindung  $C_{21}H_{18}O_2$  mit Permanganat entsteht eine neue Säure, die aber noch nicht näher untersucht wurde. *Oxydation der Amarsäure.* Eine Lösung des Amarsäureanhydrids in Eisessig wurde mit Chromsäure erwärmt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung wurden dann durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat die Oxydationsproducte entzogen, die aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Salzsäure in Form eines dicken, weissen Niederschlages ausfielen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieses Niederschlages aus Alkohol lassen sich zwei einbasische, isomere Säuren,  $C_{23}H_{20}O_3$ , isoliren, die vom Verfasser als  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Dehydroamarsäure* bezeichnet werden. Die eine,  $\beta$ -Verbindung, krystallisirt in feinen Nadeln Schmelzp. 238°, die andere,  $\alpha$ -Verbindung, ist leichter löslich und krystallisirt in dickeren Nadeln, Schmelzp. 173°. Bei Verwendung von Permanganat als Oxydationsmittel entstehen dieselben Producte. Durch Ueberschmelzen gelingt es, die niedriger schmelzende Säure in die isomere zu verwandeln. Die  $\beta$ -Säure geht bei der Destillation im Vacuum unter Verlust von Wasser in da

*Dehydroamarsäureanhydrid*,  $C_{23}H_{18}O_2$ , über, aus dem aber mit alkoholischem Kali die  $\beta$ -Säure wieder regeneriert wird. Das Anhydrid geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre in das *Dehydroamarsäureamid*,  $C_{23}H_{21}O_2N$ , über, das in Alkohol schwer löslich ist und daraus in feinen, farblosen Nadeln krystallisirt, Schmelzp.  $232^\circ$ . Es ist sehr beständig, da es sich im Vacuum unzersetzt destilliren läßt. Phenylhydrazin verändert die  $\beta$ -Säure nicht. Dagegen wird dieselbe durch Schmelzen mit Kali in *Benzoësäure* und *Pyroamarsäure* gespalten, die mittelst Alkohol getrennt werden können.  $C_{23}H_{20}O_2 + 2KHO = C_{14}H_{13}O_2K + C_8H_7COOK + H_2O$ . Die Pyroamarsäure schmilzt bei  $95$  bis  $96^\circ$  und wird durch Chromsäure zu Benzoësäure und Harz oxydirt.

*II. Condensation von Desoxybenzoin mit Acetophenon.* 2 Mol. Desoxybenzoin vereinigen sich bei Anwesenheit von alkoholischem Kali mit 1 Mol. Acetophenon, aber nur unter Mitwirkung von Luft, nach folgender Gleichung:



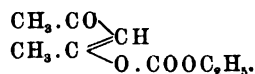
Das Product scheidet sich nach 16 Stunden aus der inzwischen roth gewordenen Flüssigkeit in Form kleiner, zu Büscheln gruppirter Nadelchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $198^\circ$  schmelzen. *III. Condensation von Desoxybenzoin und Furfural.* Die beiden Substanzen vereinigen sich unter Mithülfe von Natriumäthylat zu einer aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die bei  $196^\circ$  schmilzt. Die anderen bei dieser Reaction in gröfserer Menge entstehenden Verbindungen sind noch nicht in reinem Zustande erhalten worden. K.

L. Claisen. Beiträge zur Kenntnifs der 1-3-Diketone <sup>1)</sup>. — Verfasser theilt die Resultate seiner Untersuchung über die 1-3-Diketone mit. *I. Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf die Alkalisalze des Acetylacetons.* Säurechloride wirken auf die Salze der 1-3-Ketonsäureäther unter Bildung von zwei verschiedenen Aethern ein, die vom Verfasser als C-Acyl- und O-Acyl-derivate bezeichnet werden. Es sollte nun das Verhalten des Chlorkohlensäureäthers gegen die Alkalisalze der 1-3-Diketone, speciell des Acetylacetons, untersucht werden. Das Acetylaceton wurde durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Aceton und Essigäther dargestellt. Bezüglich der bei der Darstellung einzuhaltenden Bedingungen mufs auf die Originalmittheilung verwiesen werden. Der Siedepunkt des Ketons liegt bei  $139^\circ$ .

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 162—206; Ber. 26, 1879.



25 g des Acetylacetons wurden in ätherischer Lösung mit 5,7 g Natrium auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Metalls erwärmt. Hierauf wurden zur gut gekühlten Lösung 27,2 g Chlorkohlensäureäther allmählich hinzugegeben und die Reaction alsdann durch  $\frac{1}{4}$  stündiges Erwärmen zu Ende geführt. Nach Zusatz von Eiswasser konnte die ätherische Lösung getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet werden. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein Oel, das nach wiederholter Destillation im Vacuum bei 124 bis 126° unter 18 mm Druck siedet. In weit besserer Ausbeute läßt sich dieses Product aus Kaliumacetylaceton und Chlorkohlensäureäther darstellen. Dieses Oel ist der *Acetylaceton-O-carbonsäureäther*:

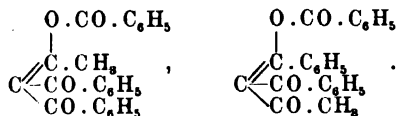


Derselbe siedet bei 221 bis 224° und giebt weder mit Eisenchlorid eine Rothfärbung, noch mit Kupferacetat ein Kupfersalz. Verdünnte Alkalien zersetzen den Aether sehr rasch in Acetylaceton und Alkalicarbonat, während der isomere C-Aether erst beim Erwärmen in Essigsäure und Acetessigäther zersetzt wird. Neben dem als Hauptproduct entstehenden O-Aether bildet sich auch der *Acetylaceton-C-carbonsäureäther* (Diacetessigäther), wenn auch nur in geringer Menge. Derselbe siedet bei 209 bis 210°, löst sich leicht in verdünnten Alkalien und Alkalicarbonaten, bildet Schwermetallsalze und verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem Pyrazolabkömmling und mit Hydroxylamin zu einem Isoxazol-derivat, dem  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylisoxazol- $\beta$ -carbonsäureäther, Siedep. 218 bis 220°, der mit alkoholischem Natron verseift werden kann unter Bildung der freien Dimethylisoxazolcarbonsäure, Schmelzp. 142°. Chlorkohlensäuremethylester wirkt auf Natriumacetylaceton ein unter Bildung von *Acetylaceton-O-carbonsäuremethylether*, Siedep. 115 bis 120°, und von *Diacetessigsäuremethylether*, der bei 194 bis 198° siedet und bei 22 bis 23° schmilzt. II. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze des Acetylacetons und des Benzoylacetons<sup>1)</sup>. Das Natriumsalz des Benzoylacetons wurde aus dem Keton mit Natriumäthylat hergestellt. Auf dieses in Aether suspendirte Salz wirkte Benzoylchlorid ein, zunächst einige Stunden bei Eiskühlung, dann einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich sechs Stunden auf dem Wasserbade. Die Reactionsmasse wurde hierauf zur Entfernung des Natriumchlorids mit Wasser geschüttelt und dann mehrmals mit kleinen

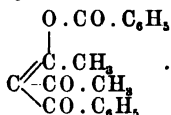
<sup>1)</sup> Ber. 26, 1879.

Mengen einer kalt gesättigten Sodalösung extrahirt. Die alkalische Lösung enthält das Dibenzoylacetone, welches beim Einleiten von Kohlensäure ausfällt. Die ätherische Lösung enthält neben viel freiem Monobenzoylacetone einen neutralen, öligen Körper. Das *Dibenzoylacetone*, dessen Ausbeute mäßig ist, bildet ein fein krystallinisches, fast geruchloses Pulver. Es ist in heißem Wasser kaum löslich, leicht dagegen in Aether und Chloroform. Aus Ligroin krystallisirt es in kurzen Prismen. Von kaltem Alkohol wird es leicht aufgenommen, beim Erwärmen mit Alkohol erleidet es eine Umwandlung in das Isomere. Das Triketon schmilzt bei 101 bis 102° und ist eine starke Säure. Die alkoholische Lösung röthet Lackmuspapier. Verdünnte Alkalien, Alkalicarbonate und Ammoniak lösen es leicht auf, die Lösung ist gelb gefärbt. Das Kupfersalz fällt als hellblaues, voluminöses Pulver aus, wenn man die alkoholische Lösung des freien Dibenzoylacetons mit Kupferacetat versetzt. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung des Triketons zunächst eine dunkel blutrothe Färbung, auf Zusatz von Kaliumacetat fällt alsdann das neutrale, 3 Mol. Krystallwasser enthaltende Eisensalz als bräunlichrothes Pulver aus. Kalilauge, Ammoniak, concentrirte Salzsäure spalten das Triketon unter Loslösung des Acetylrestes in Dibenzoylmethan. Das *Isomere* des Dibenzoylacetons, das *Isodibenzoylacetone*, entsteht beim Krystallisiren des Triketons aus Alkohol. Man löst zu diesem Zwecke letzteres in wenig heißem Alkohol und läßt langsam auskrystallisiren, hierbei erhält man die Isoverbindung in schönen, weißen Nadeln, die in allen Lösungsmitteln schwerer löslich sind als das ursprüngliche Keton. Dieselbe schmilzt bei 107 bis 110° und giebt weder mit Eisenchlorid eine Rothfärbung, noch mit Kupferacetat eine Fällung, noch löst sie sich in Soda. Die Verwandlung der Isoverbindung wieder in das ursprüngliche Keton läßt sich sehr leicht bewirken, so z. B. durch Schütteln mit kaltem Alkohol oder wässriger Sodalösung, ferner durch Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff oder quantitativ, wenn man die Isoverbindung in Aether suspendirt und mit alkoholischem Natron zusammenbringt. Der neben dem Dibenzoylacetone entstehende *neutrale, flüssige Körper* ist ein *O-benzoylirtes Dibenzoylacetone*. Es zersetzt sich bei der Behandlung mit alkoholischem Natriumäthylat in Benzoessäureester und das Natriumsalz des Dibenzoylacetons. Hieraus geht hervor, daß der zuletzt in das Molekül eingetretene Benzoylrest an Sauerstoff und nicht an Kohlenstoff gebunden ist und daß dem neutralen Körper eine der beiden folgenden Formeln zukommt:

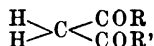




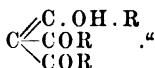
Das Kaliumsalz des Benzoylacetons reagiert mit Benzoylchlorid viel lebhafter. Bei Verwendung von je 1 Mol. Kaliumsalz und Benzoylchlorid entsteht von dem Triketon sehr viel weniger, von dem neutralen Körper dagegen erheblich mehr im Vergleich zu den bezüglichen Mengen bei den Versuchen mit dem Natriumsalz. *Kaliumacetylaceton* verhält sich analog. Es wurden bei der Einwirkung von Benzoylchlorid das erwartete *C-benzoylirte Acetylaceton* oder *Benzoyldiacetylmethan* neben einem neutralen Körper, dem *dibenzoylirten Acetylaceton*, erhalten. Das *C-benzoylirte Acetylaceton* ist eine weiße, krystallinische Masse, schmilzt bei 34 bis 35° und wird von wässerigen Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak leicht mit gelber Farbe aufgenommen. Es ist in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Die Versuche zur Umwandlung des Ketons in das Isomere waren bisher resultatlos. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkel blutroth. Kupferacetat fällt ein kornblumenblaues Kupfersalz vom Schmelzp. 224 bis 225°. Von Natronlauge oder Ammoniak wird das Keton gespalten in Benzoylaceton und Essigsäure bezw. Acetamid. Hiernach kann man durch abwechselnde Benzoylirung und Spaltung eine Acetylgruppe nach der anderen ersetzen und so vom Acetylaceton zum Tribenzoylmethan gelangen. Das *di-benzoylirte Acetylaceton* krystallisirt aus Ligroin in kurzen Prismen und Tafelchen, Schmelzp. 102 bis 103°. Es ist als ein zugleich *C-* und *O-benzoylirt*es Acetylaceton zu betrachten von der Formel



Das Gesamtergebnis der Untersuchung ist: „Dem Benzoylchlorid gegenüber verhalten sich die Alkalisalze der 1-3-Diketone wie Abkömmlinge der Form



dagegen reagieren die Salze des entstehenden monobenzoylirten Productes mit einem zweiten Molekül Benzoylchlorid wie Derivate der hydroxylhaltigen Form



Die Neigung zur Umlagerung tritt um so mehr hervor, je negativer die mit dem Kohlenstoff verbundenen Acylreste sind. Dieser letztere Satz ist nun dahin zu erweitern, daß die Tendenz zur Umlagerung auch wächst mit der Anzahl der Acylreste. K.

A. Angeli<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über Verbindungen, welche die Gruppe  $C_2N_2O_2$  enthalten. Er erhielt bei der Reduction des nach dem Vorgange von Hollemann<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 auf Acetophenon dargestellten, bei 87° schmelzenden Peroxyds des Dibenzoylglyoxims,  $C_6H_5COC(NO)C(NO)COC_6H_5$ , in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und der berechneten Menge Eisessig in der Kälte *Dibenzoylglyoxim*,  $C_6H_5COC(NO)C(NO)COC_6H_5$ , in feinen, glänzenden, bei 168° schmelzenden, in Kalilauge in der Kälte mit orangerother Farbe löslichen Nadeln, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,14 wieder in das Peroxyd vom Schmelzp. 87° zurückverwandelt wird. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid geht das Dibenzoylglyoxim in das *Dibenzoylazoxazol*,  $C_6H_5COC(=N-O-N=)COC_6H_5$ , über, welches farblose, bei 118° schmelzende, in Alkali unlösliche, prismatische Krystalle bildet. Durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat im Ueberschuß wird es in das *Dioxim*,  $C_6H_5-C(NO)H-C(=N-O-N=)C-C(NO)H-C_6H_5$ , übergeführt, welches aus Benzol in weissen, bei 176° schmelzenden, in Alkali leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Beim Versetzen der alkalischen Lösung desselben mit rothem Blutlaugensalz entsteht eine neue, bei 221° schmelzende *Verbindung* von der Formel  $C_{16}H_{11}N_5O_2$ , welche sich also von dem Dioxim durch den Mindergehalt einer NOH-Gruppe unterscheidet. Das aus dem Dibenzoylazoxazol durch Behandeln mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gewonnene *Dihydrazon*,  $C_6H_5C(N_2HC_6H_5)C(=N-O-N=)C(N_2HC_6H_5)C_6H_5$ , krystallisirt in kleinen, gelben, bei 172° schmelzenden Nadeln. Das Dibenzoylglyoxim endlich wurde durch Behandeln in alkalischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat im Ueberschuß und Ansäuern nach beendeter Reaction mit Essigsäure in ein weisses, gegen 225° schmelzendes Pulver von der Formel  $C_{16}H_{14}N_4O_4$  umgewandelt, welches wahrscheinlich das *Diphenyltetraketoxim* von der Formel  $C_6H_5-C(NO)H-C(NO)H-C(NO)H-C(NO)H-C_6H_5$  ist. — Im Weiteren berichtete A. Angeli<sup>3)</sup> über die

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 417; Ber. 26, 527. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 1431 ff.

— <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 23 a, 436; Ber. 26, 593.

*Oxydationsproducte einiger die Gruppe  $C_2N_2O_2$  enthaltender Verbindungen.* Bei der Oxydation des Peroxyds des Isosafrols mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung erhielt er einen Körper von der Formel  $C_6H_4N_2O_4$ , welcher aus Benzol in farblosen, langen Nadeln krystallisirt und sich in Chloroform und Benzol in der Kälte nur wenig, in Wasser leicht, in Alkohol, Aether und Essigäther sehr leicht, in Petroläther fast gar nicht löst. Derselbe Körper wurde auch durch Oxydation der  $\alpha$ - $\beta$ -Diisonitrosobuttersäure von Ceresole und G. Koeckert<sup>1)</sup> [Methyl-syn-glyoximcarbonsäure von Nufsberger<sup>2)</sup>]  $CH_3C(NO)C(NO)COOH$  mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,45 gewonnen und damit nachgewiesen, daß er nach der Formel  $CH_3-C(=N-O-O-N)C-COOH$  constituirt ist. — Im weiteren Verfolg seiner Untersuchungen über die Verbindungen, welche die Gruppe  $C_2N_2O_2$  enthalten, theilte A. Angeli<sup>3)</sup> mit, daß das *Dibenzoylazoxazon* (siehe oben) große Beständigkeit und in seinem äußeren Habitus große Ähnlichkeit mit dem Diphenacyl,  $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$ , besitzt. Die orangegelben, durchsichtigen, äußerst kleinen Krystalle desselben gehören nach Messungen von Negri dem trimetrischen Systeme an. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 0,82177:1:1,31043$ ; beobachtete Formen sind: (110), (111) und (100); gemessene Winkel sind: (110):(111) =  $25^\circ 51'$ , (111):(111) =  $69^\circ 41\frac{1}{2}'$ , (111):( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) =  $128^\circ 21'$ , (111):(111) =  $88^\circ 06'$ , (110):( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) =  $80^\circ 03'$ , (100):(111) =  $45^\circ 57'$ , (110):( $\bar{1}\bar{1}0$ ) =  $79^\circ 01'$ , (110):( $\bar{1}10$ ) =  $101^\circ 11'$ , (100):(110) =  $39^\circ 25\frac{1}{2}'$  im Mittel. Die Krystalle sind nach (001) verlängert und die Flächen (110) und (111) vorherrschend und stets vorhanden, während die Fläche (100) meist klein ist und seltener vorkommt. Das aus dem Dibenzoylazoxazon gewonnene Dioxim (siehe oben) geht beim Behandeln mit rothem Blutlaugensalz im Ueberschuß in alkalischer Lösung in eine Verbindung,  $C_{16}H_{11}N_3O_2$ , über, welche in den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich ist, unter Zersetzung bei  $221^\circ$  schmilzt und wahrscheinlich nach der Formel  $C_6H_5-C(=N-O)-C(=N-O-N)C-CH-C_6H_5$  constituirt ist. Entsprechend den Osazinen von Knorr<sup>4)</sup> wird diese Verbindung als ein „*Isosazin*“ bezeichnet. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin im Ueberschuß in essigsaurer Lösung giebt das *Dibenzoylazoxazon* ein in gelben, bei  $172^\circ$  schmelzen-

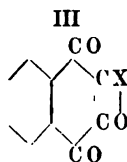
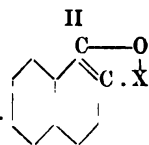
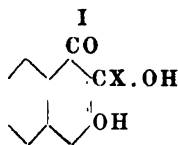
<sup>1)</sup> JB. f. 1884, S. 1114 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1892, S. 1740 ff.; Ber. 25, 2142. —

<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 23 b, 21. — <sup>4)</sup> JB. f. 1889, S. 1003 ff.

den Nadelchen krystallisirendes *Dihydrazon*,  $C_6H_5-C(N_2HC_6H_5)-C(=N-O-N)=C-C(N_2HC_6H_5)-C_6H_5$ . Hieran anschliessend bemerkt Angeli noch, dass die Krystalle des bei der Oxydation des Peroxyds des Isosafrols mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entstehenden *Körpers*  $C_4H_4N_2O_4$  (siehe oben) nach Messungen von Negri dem monoklinen System angehören. Das Axenverhältniss ist  $a:b:c = 1,73917:1:0,62067$ ; der Winkel  $\beta = 87^\circ 01'$ . Beobachtete Formen sind: (100), (010), (001), (101), (110), (210), (111); gemessene Winkel: (100):(001) =  $87^\circ 01'$ ; (100):(111) =  $70^\circ 49'$ ; (111):(001) =  $35^\circ 04'$ ; (111):(110) =  $53^\circ 26'$ ; (111):(110) =  $74^\circ 25'$ ; (111):(111) =  $59^\circ 54'$ ; (111):(010) =  $60^\circ 03\frac{1}{2}'$ ; (100):(210) =  $41^\circ 06'$ ; (210):(010) =  $48^\circ 58'$ ; (100):(110) =  $60^\circ 10'$ ; (100):(010) =  $30^\circ 01'$ ; (110):(110) =  $59^\circ 46'$ ; (110):(001) =  $91^\circ 30'$  im Mittel. Die farblosen, durchsichtigen Krystalle sind meist nach (100) tafelförmig und nach (001) in die Länge gezogen. Die Formen (100), (110), (111) und (001) kommen stets, (010) häufig, (210) und (101) selten vor. Durch (100) verläuft eine optische Axe. Das *Silbersalz* dieser Verbindung bildet ein weisses, an der Luft sich schwärzendes Pulver, welches im trockenen Zustande beim Erhitzen unter Verpuffung verbrennt. Wt.

### Chinone.

Samuel C. Hooker. The conversion of para-into ortho-quinone derivatives<sup>1)</sup>. — Sowohl in der Lapacholgruppe als in anderen Gruppen werden Derivate des  $\alpha$ -Naphtochinons von der Formel I durch die Einwirkung von Säuren leichter in Anhydride, die sich von  $\beta$ -Naphtochinon (Formel II) ableiten, als in solche vom Typus des  $\alpha$ -Naphtochinons (Formel III) verwandelt:

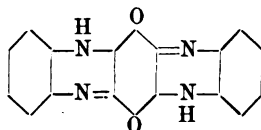


So wird das von Zincke und Thelen<sup>2)</sup> dargestellte Benzaldis-hydroxy- $\alpha$ -naphtochinon quantitativ in ein vom  $\beta$ -Chinon ab-

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 93. — <sup>2)</sup> Ber. 21, 2203.

geleitetes Anhydrid verwandelt. Wie bei den  $\beta$ -Lapachonen gelingt umgekehrt die Umwandlung von  $\beta$ -Chinonderivaten in  $\alpha$ -Chinonderivate leicht durch Kochen mit verdünnter Kalilauge. *Mt.*

James Leicester. Die Einwirkung von Chinonen auf *m*-Nitranilin und Nitro-*p*-toluidin<sup>1)</sup>. — Bei der Einwirkung von *p*-Chinonen auf Nitraniline und Homologe scheinen allgemein Chinonfluorindene resp. Chinonphenazinderivate sich zu bilden. So entsteht durch Erwärmen einer Lösung von Chinon und *m*-Nitranilin in Eisessig das *Chinon-di-m-nitranilid*. Aus einer Mischung von Methylalkohol und Benzol umkrystallisirt, zeigt es den Schmelzp. 295°. Gleichzeitig bildet sich *Chinon-m-nitranilid*, ein bronzefarbenes, bei 135° schmelzendes Pulver. Durch Reduction des Dianilids mit Ammoniumsulfid wird *Chinon-m-homofluorinden*,



erhalten, ein braunschwarzes, über 360° schmelzendes Pulver. Mit Essigsäure entsteht eine Braunfärbung, die auf Zusatz von Schwefelsäure in Grün und Roth übergeht. In analoger Weise wird *Chinon-p-nitrotoluid* dargestellt, ein bläulichschwarzes kristallinisches Pulver. Dasselbe wird durch Ammoniumsulfid zu einer bei 300° sich zersetzenden schieferfarbenen Verbindung reducirt. *Chinon-di-p-nitrotoluid* ist eine bronzefarbene Substanz, die zu einer bei 300° schmelzenden Verbindung reducirt wird. Letztere ist in Alkohol, Benzol oder Eisessig mit grünlichgelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich. — Aus Thymochinon und *o*-Nitranilin wird das *Thymochin-di-o-nitranilid* erhalten, das aus Alkohol und Aether in strohfarbenen Nadeln krystallisirt, die bei 125° schmelzen.

Das daraus gewonnene *Phenazin*,  $C_6O_2(C_6H_7)(CH_3) < \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} > C_6H_7$ , bildet grüne Nadeln vom Schmelzp. 320°. — *Thymochin-di-p-nitrotoluid* krystallisirt aus absolutem Alkohol in gelblichrothen Tafeln, die bei 112° schmelzen. Das *Thymochin-o-methylphenazin*,  $C_6O_2(C_6H_7)(CH_3) < \begin{smallmatrix} N \\ N \end{smallmatrix} > C_6H_3(CH_3)$ , ist ein graulichweißes, kristallinisches Pulver, das bei 325° sublimirt und in Eisessig und Aether mit gelber Farbe sich löst. *Rh.*

<sup>1)</sup> Chem. News 68, 263–269; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 76.

G. Ciamician und P. Silber. Sul dimetossilchinone simmetrico<sup>1)</sup>. — Wie Will<sup>2)</sup> gefunden, liefert Trimethylpyrogallol durch Oxydation *Dimethoxychinon*. Es war anzunehmen, daß auch Trimethylphloroglucin zu demselben Oxydationsproduct führen werde. Das Trimethylphloroglucin konnte leicht mittelst der Kalischmelze aus dem Leucotin erhalten werden. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig geht es rasch in das Chinon über, das nach einmaligem Umkrystallisiren den von Will angegebenen Schmelzp. 249° besitzt. *Ldt.*

J. L. Bridge. Ueber die Aether des Chinonoxims (p-Nitrosophenols)<sup>3)</sup>. — Das sog. p-Nitrosophenol erwies sich in allen seinen Reactionen als identisch mit dem Chinonoxim  $O:C_6H_4:NOH$ . Da dieser Körper im Sinne seiner tautomeren Formel  $HO.C_6H_4.NO$  überhaupt nicht reagirt, so ist der ältere Name für die Substanz zu verwerfen. Aus dem Natrium- sowie dem Silbersalz des Nitrosophenols und Jodalkylen, bezw. Säurechloriden erhält man nur Aether von der Constitution  $O:C_6H_4:NOR$ . *Methylchinonoxim*,  $O:C_6H_4:NOCH_3$ , entsteht bei Einwirkung von Methyljodid auf das in Aether suspendirte Silbersalz des Chinonoxims unter Vermeidung jeder Erwärmung. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende harzige Masse wird mit Ligroin extrahirt, welches den Methyläther beim Einengen in flachen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 83° abscheidet. Die Substanz wird von allen organischen Lösungsmitteln, auch von kaltem Wasser, aufgenommen. Bei der Darstellung dieses Körpers durch Einwirkung von Methyljodid auf Natriumchinonoxim in methylalkoholischer Lösung wurde ein in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln unlösliches Nebenproduct in dunkelrothen Nadeln erhalten, welches sich in Aetzalkalien und Ammoniak mit tiefrother Farbe löst. Es besitzt die Zusammensetzung des Methylchinonoxims und ist wahrscheinlich eine polymere Modification desselben. Durch Anlagerung von Brom und von Chlor liefert das Methylchinonoxim ein *Dibromid*,  $O:C_6H_4.Br_2:NOCH_3$ , in farblosen, vierseitigen Tafeln vom Schmelzp. 123°, und ein *Dichlorid*,  $O:C_6H_4.Cl_2:NOCH_3$ , in farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 93°. Dieselben sind in organischen Mitteln löslich und werden von rauchender Salpetersäure, ohne Veränderung zu erleiden, aufgenommen. In analoger Weise wie Chinondibromid und Chinondichlorid wird das Methylchinonoximdichlorid durch verdünnten Alkohol bei längerem

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 483—485; Ber. 26, 784—786. — <sup>2)</sup> Ber. 21, 602 u. 2020. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 277, 79—104.

Kochen in Salzsäure und Methylchlorchinonoxim gespalten. Es entstehen hierbei die beiden zu erwartenden Isomeren, welche durch fractionirte Krystallisation aus Ligroin in etwa gleichen Mengen erhalten werden. Das schwerer lösliche *Methyl- $\alpha$ -chlorchinonoxim* schmilzt bei 123°, das leichter lösliche *Methyl- $\beta$ -chlorchinonoxim* bei 97°. Die beiden isomeren Chlorsubstitutionsderivate wurden auch bei Einwirkung von  $\alpha$ -Methylhydroxylamin auf Chlorchinon erhalten. Beide Körper krystallisiren in gelben Nadeln, sind geruchlos und unzersetzt sublimirbar. *Aethylchinonoxim*,  $O : C_6H_4 : NOC_2H_5$ , krystallisirt aus Ligroin in gelben, rhombischen oder hexagonalen Tafeln vom Schmelzp. 30°, besitzt starken aromatischen Geruch und zersetzt sich leicht im unreinen Zustande. *Acetylchinonoxim*,  $O : C_6H_4 : NOCOCH_3$ , krystallisirt aus Ligroin in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 107°. Es ist geruchlos und kaum löslich in Wasser, seine Lösungen in Aether und Alkohol sind grün gefärbt. Die Acetylverbindung entsteht auch glatt aus dem Chinonoxim, wenn man dasselbe mit einem Ueberschufs von Essigsäureanhydrid längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. *Carbäthoxychinonoxim*,  $O : C_6H_4 : NOCO_2C_2H_5$ , erhält man durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Silberchinonoxim. Es bildet aus Ligroin gelbe, hexagonale Tafeln vom Schmelzp. 110°<sup>1)</sup>. *Benzylchinonoxim*,  $O : C_6H_4 : NOCH_2C_6H_5$ , bildet gelbe, rectanguläre oder rhombische Tafeln vom Schmelzp. 63,5°. Dafs dieser Aether die angegebene Constitution besitzt, wird dadurch bewiesen, dafs er auch aus Chinon beim Behandeln mit der berechneten Menge von salzsaurem  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin entsteht<sup>2)</sup>. Aus dem Benzyläther entstehen durch Einwirkung von Chlor bezw. Brom ein *Dichlorid*,  $O : C_6H_4Cl_2 : NOCH_2C_6H_5$ , und ein *Dibromid*,  $O : C_6H_4Br_2 : NOCH_2C_6H_5$ , von denen man das erste in farb- und geruchlosen rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 64° erhielt, das zweite dem ersten gleicht; jedoch bei 68° schmilzt. *Benzoylchinonoxim*,  $O : C_6H_4 : NOCOC_6H_5$ , wird am besten durch Zusatz von Benzoylchlorid zu einer alkoholischen Lösung von Natriumchinonoxim in geruchlosen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 172 bis 174° erhalten. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Verbindung in der Kälte in ihre Componenten, Benzoësäure und Chinonoxim, gespalten. *Benzoylchinonoximchlorid*,  $O : C_6H_4Cl_2 : NOCOC_6H_5$ , bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 165°, welche in Wasser ganz unlöslich sind. Beim Kochen mit 50 proc. Alkohol

<sup>1)</sup> Vgl. Walker, JB. f. 1884, S. 967. — <sup>2)</sup> Behrend u. Luchs, Ann. Chem. 257, 205.

wird das Dichlorid in zwei isomere Verbindungen, das *Benzoyl- $\alpha$ -chlorchinonoxim* vom Schmelzp.  $197^{\circ}$  und das weit löslichere *Benzoyl- $\beta$ -chlorchinonoxim* vom Schmelzp.  $162^{\circ}$  übergeführt. Diese isomeren Verbindungen wurden auch gleichzeitig aus dem von Kehrman<sup>1)</sup> als m-Chlorchinonoxim beschriebenen Körper mittelst Natriumäthylat und Benzoylchlorid erhalten, woraus zu schliessen ist, daß das Kehrman'sche Product keinen einheitlichen Körper darstellt, sondern aus m- und o-Chlorchinonoxim besteht. In gleicher Weise wurden aus dem bei  $145$  bis  $146^{\circ}$  schmelzenden *Dibromid* durch Kochen mit verdünntem Alkohol zwei Isomere erhalten, von denen das schwerer lösliche bei  $171^{\circ}$ , das leichter lösliche bei  $158^{\circ}$  schmolz. Aus Chinonoxim bildet sich bei Einwirkung von Brom in alkoholischer Lösung in vorwiegender Menge ein bei  $170^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzendes Dibromid, welches in ein ganz einheitliches, bei  $191^{\circ}$  schmelzendes, in gelben Nadeln krystallisirendes *Benzoyldibromchinonoxim*,  $O:C_6H_2Br_2 \cdot NOCOC_6H_5$ , übergeführt werden kann. — Das Nitrosoanilin und die Monalkylnitrosaniline sind wahrscheinlich als Imidochinonoxim bezw. Alkylimidochinonoxime aufzufassen, wie durch die Feststellung der Constitution ihrer Aether bewiesen werden konnte. Von solchen Aethern wurden dargestellt: das *Benzoyl-p-nitrosodiphenylamin*, hellbraune Nadeln vom Schmelzp.  $156^{\circ}$ , und das *Carbäthoxy-p-nitrosodiphenylamin*, rothbraune Tafeln vom Schmelzp.  $89^{\circ}$ . Hr.

H. S. Grindley und C. Loring Jackson. Ueber einige Derivate des Chloranils<sup>2)</sup>. — Behandelt man Chloranil mit Natriumphenolat, so entsteht ein Product in Gestalt von rothen Nadeln, die bei  $242^{\circ}$  schmelzen und der Zusammensetzung  $C_6Cl_2(OC_6H_5)_2O_2$  entsprechen, also *Dichlordiphenoxychinon* sind. Dessen Hydrochinon, durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure erhalten, bildet Nadeln vom Schmelzp.  $197^{\circ}$ . Behandelt man dies Chinon mit 2 Mol. Natriummalonsäureester und 2 Mol. Natriumäthylat, so erhält man einen blauen Niederschlag, der beim Ansäuern gelbe Krystalle vom Schmelzp.  $132^{\circ}$  hinterläßt. Der Körper ist *Dichlorchinondimalonsäureester*,  $C_6Cl_2[CH(COOC_2H_5)_2]_2O_2$ . Die Phenoxygruppen sind also durch die Malongruppen ersetzt worden. Dementsprechend konnte auch Phenol aufgefunden werden. Der Körper bildet mit Natriumalkoholat ein tiefblaues Salz, das aus einer ätherischen Lösung des Esters mittelst Natriumäthylat ausgefällt wird. Ldt.

<sup>1)</sup> JB. f. 1888, S. 1647 ff. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 397—398.



C. Loring Jackson und H. S. Grindley. Ueber Hemiacetale, welche sich von substituirten Chloranilen ableiten<sup>1)</sup>. — Die Verfasser haben bei der Einwirkung von Natriummethylat auf Diphenoxydichlorchinon das Natriumsalz des *Dimethoxydichlorchinons*, dem noch 2 Mol. Methylalkohol angelagert sind, erhalten. Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel  $C_6(CH_3O)_2 \cdot Cl_2 \cdot O_2 \cdot (CH_3ONa)_2$ . Die Verbindung  $C_6(CH_3O)_2 \cdot Cl_2 \cdot O_2 \cdot (CH_3OH)_2$  ist farblos und läßt sich leicht in das rothe, von Kehrman<sup>2)</sup> dargestellte, bei 141 bis 142° schmelzende Dimethoxydichlorchinon umwandeln. Diese Ueberführung kann auf verschiedene Weise bewirkt werden, so durch Erhitzen der Substanz auf 170 bis 173° oder durch Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure oder durch Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol oder durch Behandlung mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohr bei 100°. Ebenso, wenn auch langsamer, wirkt Acetanhydrid. Auf Grund der beobachteten Thatsachen nehmen die Verfasser an, daß sich bei der genannten Reaction die beiden Moleküle  $CH_3ONa$  an die beiden im Chinonmolekül enthaltenen Ketongruppen anlagern unter Bildung von *Hemiacetalen*, indem die Gruppen  $>CO$  in die Gruppen  $>COH \cdot OCH_3$  umgewandelt werden. Die erhaltene Verbindung würde demnach *Dimethoxydichlorchinondimethylhemiacetal* zu nennen sein. Natriumäthylat reagirt in gleicher Weise unter Bildung des entsprechenden *Aethylhemiacetals*, dessen Natriumsalz ebenfalls gut krystallisirt. Aus dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen auf 140 bis 143° das *Diäthoxydichlorchinon* vom Schmelzp. 104 bis 105°. Mit Bromanil wurden ähnliche Resultate erhalten. Ferner wurden aus Natriumäthylat und Chinon und Phenanthrenchinon Verbindungen dargestellt, die aber von sehr geringer Beständigkeit sind. K.

F. Kehrman und J. Messinger. Notiz über m-Dijodchinon<sup>3)</sup>. — Analog der Darstellung von m-Dichlorchinon läßt sich m-Dijodchinon aus symmetrischem Trijodphenol durch Oxydation mit Chromsäure darstellen. Hierbei entsteht immer ein in Alkohol unlösliches rosafarbenes Nebenproduct. Ein geeignetes Krystallisationsmittel ist Toluol, aus dem man es in gelbrothen, großen Krystallen erhält. Ldt.

Arthur R. Ling und Julian L. Baker. Halogen Derivatives of Quinone. Part VII. Derivatives of Quinhydrone<sup>4)</sup>. — Die Darstellung eines Monochlorchinhydrons gelang nicht oder nur unvoll-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1631—1633; vgl. auch daselbst, S. 397. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. 40, 370. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 2377. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1314—1327.

ständig. Versuche, Chinon und Monochlorhydrochinon zu vereinigen, einmal in Chloroform, das andere Mal in kochendem Wasser, führten allerdings zu einem grünen, bronzeglänzenden Product vom ungefähren Schmelzp.  $145^{\circ}$ , das wahrscheinlich das gesuchte Monochlorchinhydron war, aber beim Umkrystallisiren sich immer zersetzte in Chinhydron und Dichlorchinhydron. Zu ähnlichen Ergebnissen führten Versuche mit Hydrochinon und Chlorchinon, die einmal in ätherischer, das zweite Mal in alkoholischer Lösung ausgeführt wurden. Das Product schmolz bei etwa  $130^{\circ}$ , hatte auch ungefähr die gewünschte Zusammensetzung, zersetzte sich aber ebenfalls beim Umkrystallisiren aus Petroleumäther in die oben genannten Zersetzungsproducte. *Dichlorchinhydron* wurde einmal aus Monochlorchinon und Monochlorhydrochinon in ätherischer Lösung, sowie aus Monochlorhydrochinon in wässriger durch Oxydation mittelst Ferrichlorid dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser in violettgrünen Krystallen vom Schmelzp.  $70$  bis  $72^{\circ}$ . Dieselben enthalten 1 Mol. Wasser und entsprechen der Zusammensetzung  $C_6H_3ClO_2$ ,  $C_6H_3Cl(OH)_2 + H_2O$ . Das Wasser entweicht über Schwefelsäure und dann schmilzt die Substanz bei  $93$  bis  $94^{\circ}$ . Es zersetzt sich langsam. Tetrachlorchinhydron wird auf analoge Weise aus den p-Dichlorderivaten der Componenten dargestellt. Am besten eignet sich die Oxydationsmethode mit Eisenchlorid. Man erhält so dunkelviolette Nadeln, die bei  $98^{\circ}$  farblos werden und zwischen  $105$  bis  $140^{\circ}$  schmelzen. Das Anhydrid ist hellbraun und schmilzt bei  $140$  bis  $145^{\circ}$ . An feuchter Luft wird es wieder violett. Beim Versuch, es aus Benzol umzukrystallisiren, zersetzt es sich. Das aus den m-Dichlorderivaten dargestellte *Tetrachlorchinhydron* schmilzt gegen  $130^{\circ}$ . Hierbei erwies sich als beste Methode das Kochen einer Mischung der beiden Componenten (Chinon im Ueberschuß) mit Benzol und Petroleumäther und Auskrystallisiren. Man erhält so grofse braunrothe Prismen vom Schmelzp.  $135^{\circ}$ . Es zersetzt sich in den meisten Lösungsmitteln. *Hexachlorchinhydron*, auf analoge Weise erhalten, bildet dunkelgrüne Nadeln vom Schmelzp.  $109$  bis  $110^{\circ}$ , die sich in den meisten Lösungsmitteln zersetzen. Ein anderes Product hatte den Schmelzp.  $165$  bis  $177^{\circ}$  und  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Ein Octochlorchinhydron wurde nicht erhalten. — *Dibromchinhydron*, am besten durch Oxydation von Monobromhydrochinon mit Eisenchlorid erhalten, bildet, aus Wasser umkrystallisirt, bronzeglänzende Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten und bei  $98^{\circ}$  schmelzen. Das Tetrabromderivat wurde erhalten beim Kochen einer wässrigen p-Dibromhydrochinonlösung mit überschüssigem p-Di-

bromchinon und Abkühlenlassen. Die Operation ist mehrere Male zu wiederholen, bis alles Hydrochinon aufgebraucht ist. Das Product krystallisirt mit Wasser, ist dunkelviolet, wird bei 95° hellgelb und schmilzt bei 145 bis 150°. Dichlordibromchinhydron wurde in zwei Isomeren erhalten, einmal aus p-Dichlorchinon und p-Dibromhydrochinon, das andere Mal aus Dibromchinon und Dichlorhydrochinon. Ersteres krystallisirt in blauschwarzen Nadeln, welche gegen 100° hell werden unter Wasserverlust und bei 130 bis 135° schmelzen, letzteres ist ähnlich, schmilzt aber erst bei 135 bis 140°.

Ldt.

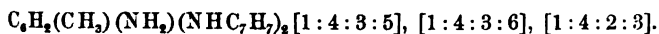
Arthur W. Palmer und H. S. Grindley. Ueber die Oxydation von Pentamidobenzol<sup>1)</sup>. — Durch eine Lösung von 1 g Pentamidobenzolhydrochlorid und 2 g Natriumacetat in 150 ccm Wasser wurde 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur ein Luftstrom geleitet. Die Lösung färbt sich tief kirschroth und es beginnen Flocken einer braunen Substanz sich abzuschcheiden. Schließlich erhält man beim Filtriren eine vollkommen farblose Flüssigkeit. Das tiefbraune, feste Oxydationsproduct stellt ein Pulver dar, welches unter dem Mikroskop eine Andeutung von krystallinischer Beschaffenheit zeigt. Es schmilzt nicht, sondern verliert bei mäßiger Temperaturerhöhung Ammoniak. Da es in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, so wurde es nur durch Auswaschen mit Wasser gereinigt. Es besitzt die Zusammensetzung eines *TriamidoChinons* oder *Amidodiimidohydrochinons*,  $C_6H_7N_3O_2$ . In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zu einer mahagonifarbenen, zähen Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein Zersetzungsproduct abscheidet. In geringer Menge löst es sich in concentrirter Salzsäure und in Eisessig mit bernsteingelber Färbung. Beim Erhitzen mit 9 proc. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130 bis 150° verliert die Substanz ein Drittel des in ihr enthaltenen Stickstoffs. Beim Durchleiten eines Luftstromes durch eine wässrige Lösung von Pentamidobenzolhydrochlorid ohne Natriumacetat erhält man einen chlorhaltigen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag, welcher sich in Wasser zu einer tief rothbraun gefärbten Flüssigkeit löst. Pentamidotoluolhydrochlorid giebt bei der Oxydation in der beschriebenen Weise ein in jeder Beziehung ähnliches Product von der Zusammensetzung  $CH_3 \cdot C_6H_6N_3O_2$ .

Hr.

Arthur G. Green. Ueber die Constitution von Barsilowsky's Base<sup>2)</sup>. — Durch Oxydation von p-Toluidin mittelst

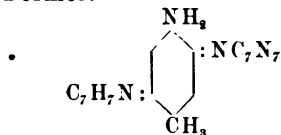
<sup>1)</sup> Ber. 26, 2304—2307. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2772—2782; Chem. Soc. J. 63, 1395—1410.

Permanganats oder Kaliumferricyanids in wässriger Lösung erhielt Barsilowsky<sup>1)</sup> eine rothe, basische, krystallinische Substanz, welche seitdem der Gegenstand mehrfacher Untersuchung gewesen ist. Der Entdecker legte ihr die Formel  $C_{28}H_{28}N_4$  bei. Perkin<sup>2)</sup> betrachtete sie als „Tri-p-tolylentriamin“,  $(C_7H_6)_3N_3H_3$ , Klinger und Pitschke<sup>3)</sup> als eine Amidoazoverbindung von der Constitution  $C_{21}H_{17}(NH_2)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_7$ . Sie fanden, daß die Base bei der Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Abspaltung von p-Toluidin eine farblose Base,  $C_{21}H_{23}N_3$  (p-Leukotoluidin), liefert, die mit Leichtigkeit zu einer Farbbase,  $C_{21}H_{23}N_3O$  (p-Rostoluidin), oxydirt werden kann. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoul zeigte, daß die Substanz aus drei Molekeln p-Toluidin entstanden ist. Da die Analysen der genannten Forscher mit der empirischen Formel  $C_7H_7N$  übereinstimmen, so muß die Molekularformel der Base  $C_{21}H_{21}N_3$  sein. Dieselbe wird durch kalte alkoholische Salzsäure quantitativ gespalten nach der Gleichung:  $C_{21}H_{21}N_3 + H_2O = C_{14}H_{14}N_2O + C_7H_7NH_2$ . Das Spaltungsproduct  $C_{14}H_{14}N_2O$  wird durch längeres Kochen mit Salzsäure unter Eliminirung einer zweiten Molekel p-Toluidin weiter zersetzt. Dadurch ist das Vorhandensein von zwei Tolylimidgruppen,  $NC_7H_7$ , in der Barsilowsky'schen Base sehr wahrscheinlich gemacht. Die Annahme wird noch weiter bestätigt durch die Reduction mit Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt in der Kälte, wobei 2 At. Wasserstoff aufgenommen werden und eine Leukoverbindung der Formel  $C_{21}H_{23}N_3$  entsteht, welche leicht in die ursprüngliche Base von Barsilowsky zurückverwandelt werden kann, jedoch von dieser merklich durch ihre Beständigkeit gegen Säuren abweicht. Sie giebt die Carbylaminreaction, wodurch die Abwesenheit einer nicht substituirten Amidogruppe bewiesen wird. Mit o-Diketonen bildet sie gefärbte Condensationsproducte der Azoniumclasse. Diese Reactionen zeigen die Anwesenheit einer substituirten und einer nicht substituirten Amidogruppe in Orthostellung zu einander an, und wenn man diese Thatsachen im Zusammenhang mit der Existenz zweier p-Tolylimidgruppen in der ursprünglichen Barsilowsky'schen Base betrachtet, so geht daraus hervor, daß die Leukobase ein Di-p-tolyltriamidotolol darstellt und durch eine der drei folgenden Formeln ausgedrückt werden muß:



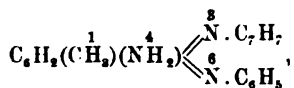
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 207, 102, 118. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 35, 728; 37, 546. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, S. 698 ff.

Da die Leukoverbindung Neigung zeigt, sich mit Diazoverbindungen zu vereinigen, welche Eigenschaft für ein m-Diamin mit freier Parastellung bezeichnend ist, so sind wir auf die zweite Formel beschränkt, welche die Substanz als ein Amidoderivat des Di-p-tolyl-p-tolylendiamins erscheinen läßt. Mit der Leukobase wurde das Di-p-tolyl-p-tolylendiamin,  $C_6H_5(CH_3)(NHC_7H_7)_2[1:2:5]$  welches durch Erhitzen von Hydrotoluchinon mit p-Toluidin und Chlorzink erhalten wurde, verglichen und dabei zeigte sich, daß beide Substanzen auffallende Aehnlichkeit im Aussehen und in ihren Eigenschaften zeigten. Das Di-p-tolyl-p-tolylendiamin wurde durch Oxydation in Toluchinon-di-p-tolyimid,  $C_6H_5(CH_3)(NC_7H_7)_2[1:2:5]$ , verwandelt, welches in Aussehen und allen Reactionen grofse Aehnlichkeit mit der Barsilowsky'schen Base zeigte. Demnach ist die letztere ein Amidotoluchinon-di-p-tolyimid und hat die Formel:

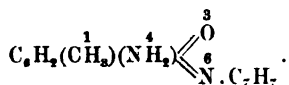


In Uebereinstimmung mit dieser Schlufsfolgerung wurde die Synthese der Barsilowsky'schen Base durch Oxydation eines Gemisches von o-Amido-m-p-di-tolylamin,  $C_6H_3(CH_3)(NHC_7H_7)(NH_2)[1:3:4]$ , mit p-Toluidin in essigsaurer Lösung ausgeführt, während ihr niedrigeres Homologes aus o-Amido-m-p-ditolylamin und Anilin erhalten wurde. Aus dem experimentellen Theile dieser mustergültigen Abhandlung sei Folgendes erwähnt. Eine Lösung von Kaliumbichromat (360 g) wurde zu einer Lösung von p-Toluidin (212 g) und Schwefelsäure (400 g) in Wasser (40 Liter), das auf 5° abgekühlt war, zugesetzt. Nach zweistündigem Stehen wurde der dunkle Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und in kalter Essigsäure gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser fallen Nebenproducte aus und aus dem Filtrat wird die Barsilowsky'sche Base durch Soda abgeschieden. Aus Xylol scheidet sich die Base in großen, dunkelrothen Platten ab, welche bei 227° (uncorr.) schmelzen. Die Base bildet rothbraune Salze, welche sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von p-Toluidin leicht zersetzen. Sie löst sich in Eisessig mit tief carmoisinrother, in concentrirter Schwefelsäure mit insensiver grünlichblauer Farbe auf, welche beim Erhitzen in Bordeauxroth umschlägt. Die Barsilowsky'sche Verbindung wird durch Säuren unter Bildung von p-Toluidin zersetzt. In alkoholischer Lösung mit Salzsäure verläuft die Zer-

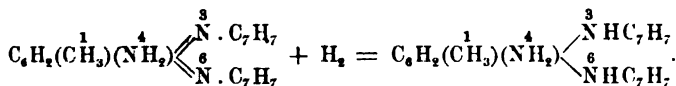
setzung sehr gleichmäÙig bei etwa 25°. Die Farbe der Lösung geht von Braunroth in Röthlichpurpurn über und ein herausgenommener Tropfen löst sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mehr mit blauer Farbe. Die neue Base, das *Amidotoluchinon-mono-p-tolylimid*, bildet aus verdünntem Alkohol kleine, röthlich-braune Krystalle, welche bei 143 bis 145° (uncorr.) schmelzen. Sie löst sich in Alkohol und anderen Mitteln mit Orangefarbe und bildet röthlich purpurfarbige Salze, welche bei langem Kochen mit Säuren unter weiterer Abspaltung von p-Toluidin zersetzt werden. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit violettrother Farbe, welche rasch in Hellbraun umschlägt. Da das niedere Homologe von Barsilowsky's Base:



bei derselben Behandlung p-Toluidin und nicht Anilin abspaltet, so folgt daraus, daß die eliminirte Gruppe diejenige ist, welche sich in Orthostellung zur Amidogruppe befindet. Die Formel des Spaltungsproductes muß daher die folgende sein:



Die Verbindung scheint identisch zu sein mit dem „p-Rostoluidin“ von Klinger und Pitschke, welches sich bei der Oxydation des „p-Leukotoluidins“ bildet. Wird die pulverisirte Barsilowsky'sche Base in kaltem Eisessig gelöst und Zinkstaub zugesetzt, bis die Lösung entfärbt ist, so scheidet sich auf portionenweisen Zusatz von Wasser zur filtrirten Lösung die Leukoverbindung in farblosen, glänzenden Platten vom Schmelzp. 165 bis 166° ab. Durch Bestimmung der Wasserstoffmenge, welche zur Reduction erforderlich ist, wurde festgestellt, daß die Reduction im Sinne der folgenden Gleichung verläuft:

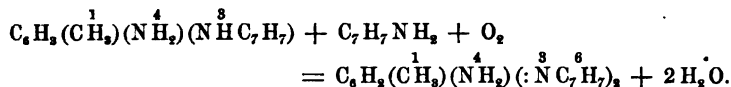


Diese Leukoverbindung, das *Di-p-tolyltriamidotoluol*, ist eine sehr schwache Base, deren Salze durch Wasser zersetzt werden. Sie läßt sich nicht weiter reduciren und wird durch Oxydationsmittel, ja schon beim Durchleiten eines Luftstromes durch ihre heiÙe alkoholische Lösung leicht zu der Barsilowsky'schen Ver-

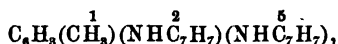




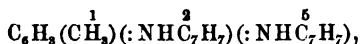
amidotoluol, durch Erhitzen der Leukobase mit Eisessig dargestellt und in gleicher Weise wie die Methenylbase gereinigt, krystallisiert aus Petroläther in kleinen, farblosen Prismen, die bei 162 bis 163° schmelzen. Die Synthese der Barsilowsky'schen Base wurde durch Zusammenoxydiren von o-Amido-m-p-ditolylamin mit p-Toluidin nach folgender Gleichung bewerkstelligt:



Das o-Amidoditolylamin wurde durch die „Semibenzidinumlagerung“ aus p-Hydrazotoluol<sup>1)</sup> bereitet. Die beiden Ingredientien wurden in eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure behandelt. Wird bei dieser Reaction das p-Toluidin durch Anilin ersetzt, so erhält man das *niedere Homologe* von Barsilowsky's Base. Dieses bildet aus Xylol dunkelrothe Platten, schmilzt bei 204° und zeigt sonst genau dasselbe Verhalten, wie die Barsilowsky'sche Base. Gleich dieser wird es durch Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt unter Abscheidung von p-Toluidin. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird die Base in eine Leukoverbindung verwandelt, die in kleinen, farblosen Platten vom Schmelzp. 130° krystallisiert. Eine Mischung von Hydrotoluchinon (40 g) mit p-Toluidin (160 g) und 80 g Chlorzink wurde vier oder fünf Stunden lang im Maximum bis 280° erhitzt. Das Product bildet aus Eisessig farblose, glänzende Platten vom Schmelzp. 112 bis 113°. Es ist das *Di-p-tolyltolylendiamin*,



welches in allen seinen Eigenschaften grofse Analogie mit der Leukoverbindung der Base von Barsilowsky zeigt. Diese Verbindung oxydirt sich äufserst leicht. Die Oxydation des Diamins wird am besten in alkoholischer Lösung durch Zugabe einer starken, wässerigen Lösung von ammoniakalischem Kupfernitrat ausgeführt. Es bildet sich das *Toluchinon-di-p-tolylimid*,



welches aus Alkohol in orangerothern, prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146° krystallisiert. Im Aussehen und allen ihren Eigenschaften zeigt diese Substanz eine deutlich hervortretende Aehnlichkeit mit Barsilowsky's Base in Uebereinstimmung mit

<sup>1)</sup> Tauber, Ber. 25, 1019.



der Anschauung, daß die letztere Verbindung ihr Amido-derivat ist. Hr.

R. Meldola. The Action of Nitrous Acid on 1- $\alpha$ -amido-2- $\beta$ -naphtol: a correction<sup>1)</sup>. — Der Verfasser hat das bei der Reaction entstehende gelbe, krystallinische Product früher (JB. 1889, S. 1124) für Nitroso- $\beta$ -naphtol gehalten. Inzwischen haben Grandmougin und Michel (Ber. 25, 972) erkannt, daß der Körper  $\beta$ -Naphthochinon sei. Verfasser bestätigt dies Ergebnis. Bru.

C. Graebe und E. Gfeller<sup>2)</sup> haben ihre Untersuchungen<sup>3)</sup> über sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens fortgesetzt und im Folgenden ausführlicher über das Acenaphtenchinon, das Acenaphtenon, die Naphtaldehydsäure und das Biacenaphtylidendion berichtet. Das zuerst, aber nicht im reinen Zustande, von Graebe und Veillon<sup>4)</sup> erhaltene *Acenaphtenchinon*,  $C_{10}H_6O_2$  ( $-\text{CO}$ ,  $-\text{CO}$ ), wird am besten in der Weise gewonnen, daß man Acenaphten (10 g) mit Eisessig (70 ccm) in einer Schale von 1 bis  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt auf 95 bis 100° erwärmt, nach Entfernung der Wärmequelle fein gepulvertes Natriumdichromat (40 bis 45 g) zufügt, nach beendeter Oxydation noch 200 bis 250 ccm heißes Wasser zusetzt und filtrirt. Der ausgewaschene, roth gefärbte Krystallkuchen wird mit 10 proc. Natriumcarbonatlösung (60 bis 75 ccm) eine halbe bis eine Stunde erwärmt, um das Naphtaldehydsäureanhydrid zu lösen, aus welcher Lösung dann Naphtaldehydsäure durch Mineralsäuren abgeschieden wird. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird mit concentrirter Natriumdisulfitlösung von 40 Proc. Natriumdisulfitgehalt (40 ccm) kurze Zeit zum schwachen Sieden erhitzt, dann etwa 75 ccm Wasser hinzugefügt, noch einige Zeit bis zum Sieden erhitzt und heiß filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Disulfitverbindung des Acenaphtenchinons aus, welche durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt wird. Das so erhaltene *Acenaphtenchinon* krystallisirt und sublimirt in Nadeln von rein gelber Farbe, es löst sich leicht in heißem Eisessig, Benzol und Toluol, sehr wenig in Alkohol und schmilzt bei 261° (corr.). Von den Lösungen der kohlensauren Alkalien wird es, auch beim Erwärmen nicht, von verdünnten Alkalien nur schwierig angegriffen. Beim Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge wird es in Naphtaldehydsäure übergeführt. Die schon oben erwähnte *Natriumdisulfitverbindung des Acenaphtenchinons* hat die Formel  $C_{12}H_6O_4$ .

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 36. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 276, 1. — <sup>3)</sup> JB. f. 1892 S. 1013 ff.; Ber. 25, 653. — <sup>4)</sup> JB. f. 1887, S. 736 ff.

$\text{SO}_3\text{NaH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Unter denselben Bedingungen, unter welchen Phenanthrenchinon die Laubenheimer'sche Reaction liefert, giebt auch Acenaphtenchinon charakteristische Färbungen. Durch Ammoniak wird das Acenaphtenchinon in stickstoffhaltige Körper verwandelt. Beim zwei- bis dreistündigen Erhitzen desselben mit einer concentrirten, wässrigen Ammoniaklösung im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$  bildet sich ein rother, in Alkohol fast nicht, in Eisessig sehr wenig, in Chloroform leichter löslicher Körper von der Formel  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ , welcher bei  $300^\circ$  noch nicht schmilzt. Beim Erwärmen von Acenaphtenchinon mit etwas mehr wie 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung bildet sich ein *Dioxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$  ( $-\text{C}=\text{NOH}$ ,  $-\text{C}=\text{NOH}$ ), in farblosen, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslichen, unter Zersetzung bei  $222^\circ$  schmelzenden Kryställchen. Das beim Erhitzen gleicher Moleküle Acenaphtenchinon und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung entstehende

*Hydrazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$  ( $-\text{CO}$ ,  $-\text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ), krystallisirt in orange gefärbten, bei  $179^\circ$  schmelzenden Nadelchen. Ein dunkelgelbe, bei  $219^\circ$  schmelzende Nadelchen bildendes *Dihydrazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$

( $-\text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ), erhält man bei halbstündigem Erhitzen von Acenaphtenchinon mit Phenylhydrazin im Ueberschuß auf  $130$  bis  $140^\circ$ . In gleicher Weise wie Phenanthrenchinon liefert auch Acenaphtenchinon mit o-Diaminen und mit Acetessigester Condensationsproducte. Durch Oxydation geht das Acenaphtenchinon quantitativ in Naphtalsäure oder deren Anhydrid über. Bei der Reduction desselben mit schwefliger Säure oder besser noch mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Biacenaphtylidendion. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure bildeten sich verschiedene Producte, aus welchen Acenaphtenon und Acenaphtylen isolirt werden konnten. Zur Darstellung

des *Acenaphtenons*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$  ( $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CO}$ ), wird Acenaphtenchinon mit Zinkstaub in kalter Eisessiglösung reducirt. Es bildet farblose, bei  $121^\circ$  schmelzende Blättchen. Beim Kochen mit Natronlauge geht es in Naphtalsäure über. Beim Erwärmen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in alkoholischer

Lösung erhält man ein *Dioxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_6$  ( $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{C}=\text{NOH}$ ), in farblosen, bei  $175^\circ$  schmelzenden Blättchen. Die *Naphtalaldehydsäure*

(*Orynaphtalid*),  $\text{C}_{10}\text{H}_6$  ( $-\text{COH}$ ,  $-\text{COOH}$ ) oder  $\text{C}_{10}\text{H}_6$  [ $-\text{CO}-\text{O}$ ,  $-\text{CH}(\text{OH})$ ], wurde durch Erhitzen von Acenaphtenchinon (10 g) mit Kalilauge

von 30 bis 33 Proc. Aetzkaligehalt (60 ccm) bis auf 140 bis 150° dargestellt. Sie krystallisirt in farblosen, bei 167 bis 168° schmelzenden, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser etwas, in Alkohol leicht löslichen Blättchen: Die bei 168° geschmolzene Säure wird bei höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male erst bei 290 bis 295°. Schon unterhalb des Schmelzpunktes fängt die Naphthalaldehydsäure an, sich zu zersetzen und geht unter Wasserverlust in eine *Verbindung*  $C_{24}H_{14}O_8$  über, welche später beschrieben werden soll. Das *Calciumsalz der Naphthalaldehydsäure*,  $(C_{12}H_7O_3)_2Ca$ , ist in Wasser leicht löslich. Mit schwefligsaurem Rosanilin liefern weder die freie Naphthalaldehydsäure, noch ihre Salze eine Färbung. In alkalischer Lösung wird die Naphthalaldehydsäure schon in der Kälte durch Kaliumpermanganat zu Naphtalsäure oxydirt. Durch concentrirte Salpetersäure und ebenso durch Kaliumbichromat und Eisessig oder verdünnte Schwefelsäure wird sie in Naphtalsäureanhydrid, durch Erwärmen mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf 180° wird sie in eine bei 140° schmelzende *Acetylverbindung*

$C_{10}H_6[-OCO-O, -CHO(CH_3CO)]$ , übergeführt. Beim Erhitzen der Säure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung bildet sich ein *Hydrazon*,  $C_{24}H_{20}ON_4$ , in farblosen, bei 213° schmelzenden Nadeln. Versetzt man die Naphthaldehydsäure in alkoholischer Lösung mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und Natriumcarbonat ( $\frac{1}{2}$  Mol.), so scheidet sich das *Oxim* in Form eines flockigen, schwach gelblich gefärbten Niederschlages aus. Dasselbe geht leicht, durch Wasserabspaltung, in eine stabilere, mit dem Naphtalimid isomere, bei 257° schmelzende Verbindung aus. Es löst sich in Eisessig in feinen, weissen Nadeln krystallisirende, in den meisten Lösungsmitteln schwer lösliche *Verbindung*  $C_{12}H_7O_2$  über. Lässt man dagegen 2 Mol. Hydroxylamin auf Naphthaldehydsäure in alkoholischer Lösung unter Erwärmen einwirken, so scheidet sich ein in weissen Nadeln krystallisirender Körper von der Formel  $C_{12}H_{10}O_3N_2$  aus, welcher unter kleinen Verpuffungen bei 214° schmilzt. Das auch bei der unvollständigen Oxydation des Acenaphtens mittelst Kaliumdichromat und Eisessig sich bildende *Biacenaphtylidendion* (*Biacenaphtylidendiketon*)

$C_{10}H_6(-CO, -C=C-, CO-)C_{10}H_6$ , wird am besten durch vierstündiges Erhitzen von Acenaphtenchinon (3 g) mit verdünnter 17- bis 18proc. Jodwasserstoffsäure (20 bis 25 ccm) und rothem Phosphor (0,3 g) im geschlossenen Rohre auf 115 bis 125° erhalten. Es krystallisirt und sublimirt in orangerothern, bei 293°

(corr.) schmelzenden Nadeln und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich, am besten in Chloroform, sehr wenig in Benzol und noch weniger in Eisessig. Alkalien greifen es beim Kochen nicht an. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön grüner Farbe, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure in eine rothe übergeht. Beim Erhitzen mit Kaliumbichromat und Eisessig wird es vollständig in Naphtalsäureanhydrid verwandelt und ebenso beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure oxydirt. Brom bildet leicht ein Additionsproduct, Phenylhydrazin ein Hydrazon. Das beim Behandeln von Biacenaphtylidendion in Chloroformlösung mit Brom entstehende *Dibromür*,  $C_{24}H_{12}O_2Br_2$ , krystallisirt aus Chloroform und Ligroin in schwach gelblich gefärbten, bei  $237^\circ$  schmelzenden, in Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin wenig, in Alkohol nicht löslichen Blättchen. Das beim halbstündigen Erwärmen des Biacenaphtylidendions mit Phenylhydrazin im Ueberschuß auf  $120$  bis  $130^\circ$  gewonnene *Hydrazon*,  $C_{30}H_{18}N_2O$ , bildet ein braunrothes, krystallinisches, bei  $105$  bis  $110^\circ$  schmelzendes Pulver. Wt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Reinigung von Rohanthracen und Rohanthrachinon<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 68474. — Die Reinigung wird vermittelt flüssiger schwefliger Säure vorgenommen, in welcher sich *Anthracen* und *Anthrachinon* fast gar nicht, die Verunreinigungen dagegen leicht auflösen. Zur Durchführung des Verfahrens sind eigens construirte Apparate nothwendig. Sd.

C. Rabaut. Sur les formamides de l'alizarine<sup>2)</sup>. — Erhitzt man  $\beta$ -Amidoalizarin (1 Thl.) mit 70 proc. Ameisensäure (10 Thle.) sieben bis acht Stunden, so gelangt man zum *Dioxy-(1,2)-anthrachinonformamid* (3). Es löst sich in Alkalien mit violetter Farbe; die Paste ist gelb. Mit Schwefelsäure auf  $150^\circ$  erhitzt oder mit Alkalien gekocht, regenerirt es das Ausgangsproduct; Erhitzen mit Glycerin (5 Thle.) und Schwefelsäure (10 Thle.) führt zum Alizarinblau. Das Formamid ist wenig löslich in Wasser. Mit Aluminiumbeize färbt es orange, mit Eisen oder Chrom braun, durch Kalkzusatz werden die Farbentöne in rothbraun bis schwarz verändert. Das isomere  $\alpha$ -Derivat ist in chemischer Hinsicht dem  $\beta$ -Körper sehr ähnlich. Die Färbungen sind ähnlich denjenigen des Alizarins. Ldt.

M. Georgescu<sup>3)</sup> stellte einige Schwefligsäureäther der aro-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 306. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 131–133. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 302.

matischen Reihe dar. Im Anschluß an die früher von ihm<sup>1)</sup> mitgetheilte Darstellung aromatischer Schwefligsäureäther durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Phenole in alkalischer Lösung erhielt er jetzt durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Alizarin, Anthrapurpurin und Gallein den *Schwefligsäurephenylalizarinäther*,  $C_6H_4(-CO-, -CO-)C_6H_2(-OSO_2C_6H_5, -OSO_2C_6H_5)$  vom Schmelzp. 182 bis 184°, den *Schwefligsäurephenylanthrapurpurinäther*,  $C_6H_3SO_2OC_6H_3(-CO-, -CO-)C_6H_2(-OC_6H_5, -OC_6H_5)$  vom Schmelzp. 182 bis 186°, den *Dischwefligsäurediphenylgalleinäther*,  $C_6H_4[-COC_6H_2(OH)-OOSO_2C_6H_5, -COC_6H_2(OH)-OSO_2C_6H_5]$  welcher sich bei 100 bis 120° zu zersetzen scheint, und endlich den bei 187 bis 188° schmelzenden *Tetraschwefligsäuretetraphenylgalleinäther*,  $C_6H_4[-COC_6H_3-O-(OSO_2C_6H_5)_2, -COC_6H_3-(OSO_2C_6H_5)_2]$  Wt.

Compagnie parisienne des couleurs. Franz. Pat. Nr. 923738<sup>2)</sup>. — Ein Homologes des Alizarinbordeaux erhält man, wenn man Phtalsäureanhydrid mit Toluol condensirt, dann in Methylantrachinon überführt, sulfonirt und zu Methylalizarin verschmilzt. Dieses wird schließlich mit rauchender Schwefelsäure in *Methylalizarinbordeaux* übergeführt. Durch Braunstein und Schwefelsäure gelangt man dann noch zum *Methylcyanin*. Ldt.

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning. Höchst a. M. Darstellung eines blauen Farbstoffs durch Condensation von  $\beta$ -Amidoalizarin mit Formaldehyd<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 68641. — Formaldehyd condensirt sich ebenso wie Acrolein oder Acetaldehyd mit  $\beta$ -Amidoalizarin in alkoholischer Lösung mittels Schwefel-, Salz- oder Oxalsäure zu einem blauen Farbstoff. Ldt.

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning. Höchst a. M. Darstellung von Alizarinchinolin<sup>4)</sup>. D. R.-P. Nr. 67470. — Zu diesem Zwecke löst man  $\alpha$ -Amidoalizarin in concentrirter Schwefelsäure, fügt Glycerin und Nitrobenzol oder  $\alpha$ -Nitroalizarin hinzu und erhitzt zwei Stunden auf 100 bis 120°, gießt dann in Wasser, kocht, filtrirt und wäscht den unlöslichen Farbstoff mit verdünnter, heißer Natronlauge. Er färbt auf Chrombeizen grün und ist in seiner Bisulfitverbindung auch zum Druck geeignet. Ldt.

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning. Höchst a. M. Darstellung der  $\alpha$ -Chinolinverbindungen des Anthrapurpurins und Flavopurpurins<sup>5)</sup>. D. R.-P. Nr. 70665. — Die Darstellung

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 62, I, 541. — <sup>2)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 120.

<sup>3)</sup> Ber. 26, Ref. 636. — <sup>4)</sup> Daselbst, Ref. 464. — <sup>5)</sup> Daselbst Ref. 985.

geschieht nach dem Verfahren des vorhergehenden Patents. Die Chinolinverbindungen bilden schwer oder unlösliche Alkalisalze von dunkelgrüner bis schwarzer Farbe. Stark saure Lösungen sind roth; durch Wasser werden sie zersetzt. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung hydroxylreicher Farbstoffe der Alizarinreihe<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 65182 und 65375. — Wie Alizarin (D. R.-P. Nr. 64418), so liefert auch Anthrachinon selbst durch Behandeln mit Schwefelsäureanhydrid einen Farbstoff der Alizarinbordeauxgruppe, der mit dem anderen identisch ist und sich auch aus dem entstehenden Zwischenproduct, dem Schwefelsäureäther, durch Kochen mit verdünnten Säuren bildet. Der Farbstoff ist identisch mit dem *Hexaoxyanthrachinon* des Hauptpatentes. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung eines *Schwefelsäureäthers* des *Hexaoxyanthrachinons*<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 65453. — An Stelle des Anthrachinons kann man das Reactionsgemisch von *s*-Dioxybenzoësäure und concentrirter Schwefelsäure oder das durch Eintragen von Dioxybenzoësäure in rauchende Salpetersäure entstehende Anthrachinon in Anwendung bringen und, wie in den vorigen Patenten, weiter behandeln. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 66153. — Alizarinbordeaux liefert durch Oxydation mit Schwefelsäure und wenig Braunstein bei 25° hauptsächlich *Alizarinpentacyanin*, das durch stärkere Oxydation in zwei isomere Hexaoxyanthrachinone übergeht, das Alizarinhexacyanin und das Hexaoxyanthrachinon des Patentes Nr. 64418. Mittelst ihrer Acetylverbindungen, von denen die erstere in Aceton leicht, die andere fast unlöslich ist, lassen sie sich trennen. Als falsbare Zwischenproducte der Oxydation entstehen die Anthradichinone, welche als wahre Chinone mit schwefliger Säure sich zu den entsprechenden Hydrochinonen, den *Cyaninen*, reduciren lassen. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung neuer Alizarinfarbstoffe<sup>4)</sup>. D. R.-P. Nr. 68775. — An Stelle von Alizarinbordeaux ist hier Dichlor- resp. Dibromanthracen vom Schmelzp. 209 und 211° angewandt. Das Verfahren ist dasjenige des Patentes Nr. 64418, die Producte ähnliche. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Dar-

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 117. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 118. — <sup>3)</sup> Daselbst, Ref. 260. — <sup>4)</sup> Daselbst, Ref. 637.



stellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux und seinen Analogen<sup>1)</sup>. Zusätze zu Patent Nr. 62018; D. R.-P. Nr. 68113, 68114, 68123. — Die durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltenen Anthradichinone entstehen auch durch Einblasen eines Luftstromes in die alkalische Lösung der Cyanine etc. und lassen sich durch Reduction mit schwefliger Säure oder durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren in die Ausgangsproducte zurückverwandeln. Oxychrysazin verhält sich bei gleicher Behandlung wie die im Patent Nr. 66153 aufgeführten Körper genau wie diese. Anthrachryson läßt sich zu gleichen Farbstoffen der Alizarinreihe oxydiren, die durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren das Ausgangsproduct wieder herstellen. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von Farbstoffen aus der Classe der Alizarincyanine<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 69842, 69933, 69934. — Die Oxydationsreactionen des Patentes Nr. 62018 werden auch auf einige Anthrachinonderivate angewandt; so verhalten sich in gleicher Weise  $\beta$ -Nitroflavo- und Anthrapurpurin. Ferner ist gefunden, daß die Reactionen viel glatter verlaufen, wenn die Körper in Form ihrer Arsensäureester verwandt werden, die man leicht durch Eintragen von Arsensäure in die schwefelsaure Lösung erhält. Die Sulfosäure des Endproductes erhält man auch, wenn man gleich die Ausgangskörper sulfurirt und dann erst oxydirt. Durch Erhitzen auf 100 bis 120° erhält man aus den Sulfosäuren die Cyanine zurück. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von Oxydationsproducten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefeläthern derselben<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 67061, 67063, 69013. — Nach der im Hauptpatent Nr. 60855 aufgestellten Regel lassen sich alle Oxyanthrachinone, welche eine Hydroxylgruppe in Orthostellung haben, mit Schwefelsäureanhydrid zu Farbstoffen der Alizarinbordeauxreihe oxydiren. Flavo- und Anthrapurpurin, Anthrarufin, Erythrooxyanthrachinon, Oxychrysazin folgen dieser Regel ebenfalls und bilden mehr oder weniger bläulich-stichige Farbstoffe. Desgleichen läßt sich auch das aus Dioxibenzoësäure und Gallussäure entstehende Pentaoxyanthrachinon ähnlich verarbeiten. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe<sup>4)</sup>. D. R.-P.

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 564, 568. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 919—920. — <sup>3)</sup> Daselbst Ref. 421, 422, 658. — <sup>4)</sup> Daselbst, Ref. 32.

Nr. 64876. — Das Patent ist eine Abänderung der Darstellung dieser Farbstoffe (D. R.-P. Nr. 61919 und 62019) dahin, daß die aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther durch Einwirkung von Ammoniak entstehenden Farbstoffe in schwefelsaurer Lösung oxydirt werden, wodurch man einen in Ammoniak, Natronlauge und concentrirter Schwefelsäure mit blauen Tönen löslichen Farbstoff erhält, der auf Beizen blau bis blaugrün färbt. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von Sulfosäuren der stickstoffhaltigen Alizarinfarbstoffe des Patentes Nr. 62019<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 65569. — Die Farbstoffe des Hauptpatentes werden mit der vierfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20 Proc. Anhydrid bei 90 bis 150° in Sulfosäuren übergeführt, welche werthvollere tinctorielle Eigenschaften haben als die nicht sulfurirten Körper. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung einer Sulfosäure der stickstoffhaltigen Farbstoffe aus Alizarinbordeauxschwefelsäureäther<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 65650. — Die Sulfurirung der Farbstoffe des Patentes Nr. 61919 geschieht in ähnlicher Weise wie im vorigen Patente und hat ähnliche Effecte. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 68112. — Die durch Oxydation des Alizarinbordeaux nach Patent Nr. 66153 erhaltenen Anthradichinone führen, wenn sie mit der zehnfachen Menge 20 proc. Ammoniak auf 50 bis 100° erhitzt werden, zu Farbstoffen, welche Chinonimide sind. Dieselben entstehen auch, wenn man die Cyanine bei Gegenwart von Ammoniak durch einen Luftstrom oxydirt. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen und Phenolen<sup>4)</sup>. D. R.-P. Nr. 70234. — Dieselben entstehen bei der Einwirkung oben genannter Körper in schwefelsaurer Lösung durch längeres Digeriren bei 25°; diese Operation kann man zweckmäßig mit der Oxydation nach Patent Nr. 66153 verbinden. *Ldt.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe<sup>5)</sup>. D. R.-P. Nr. 66917. — Ein weiterer blauer Farbstoff ist auch das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Hexaoxyanthrachinon. *Ldt.*

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 166. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 166. — <sup>3)</sup> Daselbst, Ref. 564. — <sup>4)</sup> Daselbst, Ref. 954. — <sup>5)</sup> Daselbst, Ref. 419.



Compagnie parisienne des couleurs. Franz. Pat. Nr. 227000 und 227003<sup>1)</sup>. — Erhitzt man o-Dinitro- oder Mononitro- oder Amidonitroanthrachinon mit aromatischen Mono- oder Diaminen im Ueberschufs mehrere Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man eine Reihe von Producten, welche sich in concentrirte Schwefelsäure mit verschiedener Farbe lösen und beim mässigen Erwärmen mit Monohydrat, Erkaltenlassen, Versetzen mit Braunersteinpulver und vorsichtigem Erhitzen auf etwa 180° Farbstoffe bilden. Es sind meist blaue Farbstoffe, welche walkecht und von schöner Nuance sein sollen.

Ldt.

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning Höchst a. M. Darstellung von  $\alpha$ -Nitroalizarin<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 6681 und 70515. — Alizarin wird durch einstündiges Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180° benzoylirt und das Rohproduct in ein eisgekühltes Gemisch von 11 Thln. Salpetersäure von 43° Bé. und 16 Thln. concentrirter Schwefelsäure eingetragen und dann auf Eiswasser gegossen. Das ausgeschiedene *Benzoyl- $\alpha$ -nitroalizarin* krystallisirt aus Eisessig in flachen, glänzenden Nadeln, die in Alkohol schwer löslich sind und durch Sodalösung oder concentrirte Schwefelsäure sofort verseift werden. Man filtrirt und wäscht mit Wasser aus. Auch Anthra- und Flavopurpurin liefern ähnliche Nitroproducte. Man nitriert hier jedoch bei 30 bis 35°

Ldt.

Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 67012. — Man führt zunächst das Dinitroanthrachinon mittels 40 proc. rauchender Säure bei 100 bis 130° in das wasserlösliche Sulfurirungsproduct über und erhitzt dann direct mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Wasserunlöslichkeit. Der Farbstoff krystallisirt aus Eisessig in Nadeln, die stickstoff- und schwefelfrei sind. Seine Alkohollösung ist roth mit gelber Fluorescenz, seine alkalische Lösung blau, seine schwefelsaure braun. Erhitzt man dagegen Dinitroanthrachinon mit 12 proc. Anhydridsäure auf 160° und dann weiter mit concentrirter auf 130°, so entsteht ein grünstichiger Farbstoff, der Stickstoff und Schwefel enthält. Ldt.

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co., Elberfeld. Darstellung von wasserlöslichen Nitroxyanthrachinonfarbstoffen<sup>4)</sup>. D. R.-P. Nr. 70782. — Die Polyoxyanthrachinone lassen sich durch Einwirkung von starker Salpetersäure leicht in wasserlösliche

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 212. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 341 u. 983. — <sup>3)</sup> Daselbst, Ref. 492. — <sup>4)</sup> Daselbst, Ref. 986.

Farbstoffe überführen. Die Einwirkung geschieht entweder durch Mischen von sehr starker Salpetersäure mit den in indifferenten Lösungen befindlichen Oxychinonen oder durch Behandeln der trockenen Substanzen mit Salpetersäuredämpfen. *Ldt.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M. Darstellung von gelben bis rothbraunen Wollfarbstoffen aus Anthrachrysen und von braunen Säurefarbstoffen aus Anthrachrysendisulfosäure<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 70803 und 70806. — Anthrachrysen liefert beim Behandeln mit 20 proc. rauchender Säure bei 100° eine Disulfosäure, deren saures Natronsalz goldgelbe, grünlich schillernde Blättchen bildet. Sie kann als Farbstoff verwandt werden. Einen werthvollen wasserlöslichen braunen Farbstoff bildet die durch Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 90 bis 100° entstehende Dinitrodisulfosäure, die man als grüngelbes Pulver erhält, das in Alkohol und Wasser löslich ist und aus Eisessig umkrystallisirt werden kann. Beim Erhitzen auf 230° zersetzt sie sich heftig. *Ldt.*

Prudhomme. Emploi des quinone-oximes en couleurs-vapeur<sup>2)</sup>. — Um Chinonoxime auch als Dampffarben benutzen zu können, druckt man dieselben mit Ferri- oder besser Ferrocyankalium auf. Beim Dämpfen erzeugen diese Gemenge eine dunkelgrüne, seifen- und lichtechte Färbung. In dem Niederschlag ist Eisen ebenso wenig mit den gewöhnlichen Reagentien nachzuweisen, wie im Blutlaugensalz. *Ldt.*

Alfred Villain. Baumwollendruck durch photographische Fixirung<sup>3)</sup>. — Verfasser schlägt die Anwendung der photographischen Fixirung für den Baumwollendruck vor. Man behandelt zu diesem Zwecke den Stoff mit einer Lösung von Kaliumbichromat (35 g), Ammoniak (15 g) und Ammoniummetavanadinat (3 g), trocknet und setzt ihn, bedeckt mit dem negativen Cliché, dem Sonnenlicht aus. Dann wäscht man das unfixirte Chromgut aus und färbt mit Alizarinfarben aus. *Ldt.*

### Campherarten.

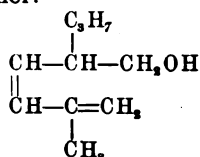
Schimmel u. Co. Ueber einige neue Ester ätherischer Oele<sup>4)</sup>. — Von genannter Firma ist ein Patent genommen worden auf die Darstellung von Estern, die als Hauptbestandtheile zahl-

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 987. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 823. — <sup>3)</sup> Bull. soc. ind. du Nord d. l. France 1893, S. 195; Chemikerzeit. 17, Rep. 290. — <sup>4)</sup> Pharm. Post 26, 183; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 985.

reicher ätherischer Oele deren Wohlgeruch bedingen und als Ester gewisser Alkohole von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  und  $C_{10}H_{16}O$  aufzufassen sind. Diese Ester lassen sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren, manche zersetzen sich auch bei Destilliren mit Wasserdampf, weshalb man zu ihrer Reinigung im Vacuum destilliren mufs. Es gehört hierzu: *Bornylacetat*, Schmelzp.  $29^{\circ}$ , Siedep.  $98^{\circ}$  bei 10 mm Druck. Spec. Gew. bei  $16^{\circ} = 0,991$  (Geruch nach Tannennadeln). *Bornylformiat*, Siedep.  $90^{\circ}$  bei 10 mm Druck. Spec. Gew. bei  $15^{\circ} = 1,013$  (Geruch nach Tannennadeln). *Geranylformiat*, Siedep.  $104$  bis  $105^{\circ}$  bei 10 mm Druck (eigenartiger Wohlgeruch). *Geranylacetat*, Siedep.  $111$  bis  $115^{\circ}$  bei 10 mm Druck (Geruch nach Lavendelöl). *Linalylformiat*, Siedep.  $100$  bis  $103^{\circ}$  bei 10 mm Druck (Geruch ähnlich wie Petalgrains- und Bergamottöl). *Linalylacetat*, Siedep.  $108$  bis  $111^{\circ}$  bei 10 mm Druck (Geruch nach Bergamottöl, als „Bergamiol“ den Handel gebracht). Von medicinischem Interesse dürften die Ester des Menthols sein. *Ameisensäureester des Menthols*, Schmelzp.  $90^{\circ}$ , Siedep.  $95^{\circ}$  bei 10 mm Druck. *Menthylvalerianat*, Siedep.  $118$  bis  $127^{\circ}$  bei 10 mm Druck. Ein wesentlicher Bestandtheil des Baldrianöles ist das *Bornylvalerianat*, Siedep.  $128$  bis  $130^{\circ}$  bei 10 mm Druck. Spec. Gew. 0,956. Tr.

P. Monnet et Ph. Barbier. Sur une nouvelle source de Rhodinol<sup>1)</sup>. — Das bisher nur im Rosenöl gefundene Rhodinol findet sich auch in beträchtlicher Menge in dem ätherischen Oel der in Algier und Südfrankreich cultivirten *Pelargonien*. Ld.

Ph. Barbier. Dérivés et constitution du rhodinol de l'essence de roses<sup>2)</sup>. — Wird Rhodinol unter Abkühlen mit Chlorwasserstoff behandelt, so entsteht ein flüssiges Chlorhydrat, das bei  $14^{\circ}$  unter dem Druck von 18 mm siedet und, mit essigsauerm Natrium und Essigsäure gekocht, Dipenten liefert. Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen führen für das Rhodinol zu der folgenden Constitutionsformel:



Wird Rhodinol mit Essigsäureanhydrid auf  $180^{\circ}$  erhitzt, so entsteht der Essigsäureester, welcher, mit Kali verseift, das ursprüngliche Rhodinol giebt. Demnach ist das Rhodinol des Rosen-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 1092—1094. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 177—178.

die stabile Modification, der eine labile, noch nicht bekannte, entspricht, analog dem Likareol. *Ld.*

J. Minguin. Bromalbornylate<sup>1)</sup>. — Wie mit Chloral<sup>2)</sup>, so verbinden sich die Borneole<sup>3)</sup> auch mit Bromal zu Bornylaten der allgemeinen Formel  $\text{CBr}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{OC}_{10}\text{H}_{17}$ . Man erwärmt 10 g Borneol und 20 g Bromal einige Minuten auf dem Wasserbade, löst die erkaltete, fest gewordene Masse in Aether, wäscht die Lösung mit Wasser, trocknet sie und läßt den Aether verdunsten. Zur Untersuchung wurden benutzt: Rechts- und Linksborneol ( $\alpha^+$ ,  $\alpha^-$ ) mit dem Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = \pm 37,1^\circ$ ; Linksisocamphol ( $\beta$ ), Drehung  $[\alpha]_D = -32,4^\circ$ ; racemisches Borneol ( $\alpha^+\alpha^-$ ) und die inactive Mischung ( $\alpha^+\beta$ ). Die beiden  $\alpha$ -Bornylate krystallisiren gut aus Toluol, das racemische ( $\alpha^+\alpha^-$ ) nur aus Petroleumäther. Die sonstigen Beobachtungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$ in Toluol
Bornylat aus Rechtsborneol $\alpha^+$ . . . . .	105–109°	+ 52,4°
„ „ Linksborneol $\alpha^-$ . . . . .	105–109°	– 52,4°
„ „ racemischem Borneol $\alpha^+\alpha^-$ . . . . .	79–82°	0
„ „ Linksisocamphol $\beta$ . . . . .	52–55°	– 53,6°
„ „ inactiver Mischung $\alpha^+\beta$ . . . . .	zähflüssig	– 3,4°

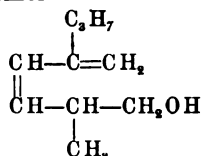
*O. H.*

F. W. Semmler. Ueber Citronellal (Citronellon)<sup>4)</sup>. — Durch Einwirkung von Hydroxylamin wurde das *Citronellaloxim*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{NOH}$ , erhalten, aus dem durch Kochen mit Essigsäureanhydrid das Nitril,  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ , resultirte, welches beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge die *Citronellasäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , lieferte. Durch Oxydation dieser Säure mit Permanganat entsteht die *Dihydroxycitronellasäure*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2(\text{OH})_2$ , welche bei der Oxydation mit Chromsäure *Citronellapimelinsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ , liefert, die mit keiner der bekannten Pimelinsäuren identisch ist. Aus diesen Resultaten ist zu schliessen, dafs die bisher für den Citronellaaldehyd angenommene Formel zu verwerfen ist. *Ld.*

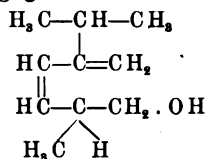
<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 889–891. — <sup>2)</sup> Haller, Compt. rend. 112, 143. —

<sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1887, S. 1469; f. 1889, S. 1619; f. 1890, S. 732; Ber. 24, Ref. 187. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 2254–2258.

Ph. Barbier. Sur les isomères acycliques du borneol<sup>1)</sup>. Einige ätherische Oele bestehen größtentheils aus Alkoholen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$ ; hierher gehören: *Licareol*, *Coriandrol*, *Linalol*, *Geraniol*, *Rhodinol*. Das *Licareol* siedet bei 180° bis 199°, hat bei 0° das spec. Gew. 0,8819 und das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -18^\circ 21'$ . Bei der Oxydation giebt es ein Aldehyd *Licareal*,  $C_{10}H_{16}O$ , und *Licarsäure*,  $C_{10}H_{16}O_2$ ; Brom erzeugt die Verbindung  $C_{10}H_{18}Br_4O$ , Chlorwasserstoff die Verbindung  $C_{10}H_{17}ClO$ , Natrium giebt unter Wasserstoffentwicklung das Natriumderivat *Licarsäure*, Jodmethyl die Verbindung  $C_{10}H_{17}OCH_3$ . Einwirkung von Essigsäureanhydrid erzeugt den Kohlenwasserstoff *Licarene*,  $C_{16}H_{32}$ , einen Essigsäureester und einen Aether von der Zusammensetzung  $(C_{10}H_{17})_2O$ . Nach diesen Reactionen entspricht dem *Licareol* folgende Constitutionsformel:

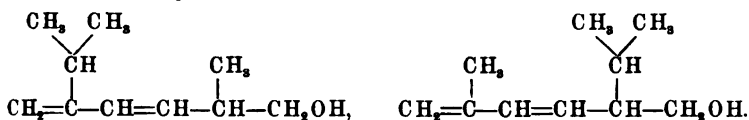


Der Essigester des *Licareols* liefert beim Verseifen *Licarhodol*, ein Stereoisomeres des *Licareols*; es ist schwach rechtsdrehend und unterscheidet sich auch in den übrigen physikalischen Eigenschaften vom *Licareol*. *Coriandrol* ist die rechtsdrehende Modification des *Licareols*; es geht bei der Oxydation in den Aldehyd *Coriandral*,  $C_{10}H_{16}O$ , über, dessen Derivate denen des *Licareols* gleichen. *Coriandrol* giebt mit Brom das Tetrabromid,  $C_{10}H_{18}OBr_4$ , mit Chlorwasserstoff ein Dichlorhydrat, das beim Kochen mit Essigsäure und Kaliumacetat Dipenten liefert. *Coriandrol*, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, giebt Limonen, das mit dem aus *Licareol* übereinstimmt, und einen Essigester, der beim Verseifen linksdrehendes *Licarhodol* liefert. Die folgende, dem *Licareol* und *Coriandrol* zukommende Formel läßt zwei optisch und geometrisch Isomere erwarten, welche durch das Linkslicareol, Rechtslicareol, Rechtscoriandrol und die aus diesen darstellbaren entgegengesetzt drehenden *Licarhodole* gegeben sind:



<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 802—811, 914—918, 998—1008.

Das *Rhodinol* aus Rosenöl dreht links und giebt bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid nur den Essigester, aus dem bei der Verseifung das ursprüngliche Linksrhodinol entsteht. Das *Linkslinalol* liefert einen Essigester, bei dessen Verseifung Rechtsrhodinol und racemisches Rhodinol entstehen. Die hierher gehörigen Alkohole der Formel  $C_{10}H_{18}O$  gehören zwei Gruppen isomerer Körper an, denen die folgenden beiden Formeln zukommen:



Jede dieser Gruppen kann sechs bestimmte Modificationen enthalten und zwar: rechts, links und racemisch unbeständige und drei solche beständige Modificationen. *Ld.*

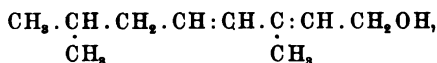
Ph. Barbier. Sur le géranol<sup>1)</sup>. — Der Geraniol, aus dem Oel von *Andropogon Schoenanthius* gewonnen, war trotz öfterer Destillation immer noch linksdrehend. Er wurde daher bei 150° unter Druck in den Essigester übergeführt, eine farblose, wohlriechende Flüssigkeit, bei 129 bis 130° und 14,5 mm siedend. Der durch Verseifen wiedergewonnene Geraniol ist unverändert, siedet bei 126 bis 127° und 16 mm, seine Dichte bei 0° ist 0,9012 und sein Drehvermögen so gut wie verschwunden. Sein Dichlorhydrat siedet bei 142 bis 143° und 16 mm. Das Geranylchlorid Jacobsen's,  $C_{10}H_{17}Cl$ , konnte nicht erhalten werden. Das Dichlorhydrat liefert, mit Essigsäure und Kaliumacetat gekocht, das Dipenten. Barbier glaubt daher, daß das von ihm gefundene Licarhodol nicht identisch mit Geraniol ist, und daß daher Bouchardat nicht Geraniol, sondern Licarhodol in Händen hatte, vorausgesetzt, daß Licareol und Linalol identisch sind. Linalol sei aber wahrscheinlich das unbeständige Stereoisomere des Geraniols, wie Licareol die labile Modification des Licarhodols sei. *Ldt.*

Ferd. Tiemann u. Fr. W. Semmler. Ueber Verbindungen der Citral-(Geranial-)Reihe<sup>2)</sup>. — In einer längeren Einleitung über den momentanen Stand der Untersuchungen der Bestandtheile der verschiedenen Essenzen, wie Bergamott-, Lavendel-, Nelken- etc. Oel, kommt Verfasser zu folgenden Schlussfolgerungen. Als chemische Individuen sind folgende optisch active Alkohole zu betrachten: das rechtsdrehende *Coriandrol*, das linksdrehende

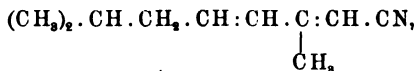
<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 120—122. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2708—2725.



*Rhodinol* und das schwach drehende *Linalool*. Das von Barbier<sup>1)</sup> aufgefundene Licarhodol ist nichts weiter als Geraniol. Optisch active Configurationen lassen sich aus der Geraniolformel



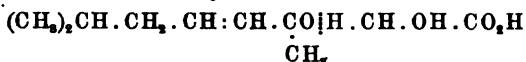
nicht ableiten. Die optisch activen Alkohole sind zugleich structur-isomer, und das kann nur auf der Wanderung der Doppelbindungen beruhen, eine Eigenschaft, die auch anderswo, z. B. bei den ungesättigten Säuren, gefunden wurde. Die Thatsache jedenfalls, dafs alle optisch activen Alkohole bei vorsichtiger Oxydation Citral liefern, läfst eine ringförmige Gestaltung, wie sie Barbier annimmt, ausgeschlossen erscheinen. — Einige der hier beschriebenen Körper sind schon von Barbier kurz erwähnt<sup>2)</sup>. Aus dem Citral wurde zuerst das *Citraloxim* dargestellt durch Eintragen von Hydroxylamin in die alkoholische Citrallösung. Es ist ein gelbes Oel, das bei 12 mm und 143 bis 145° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0,9386 hat. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich in Wasser, Nitril und eine noch ununtersuchte Base. Das *Phenylhydrazon* des *Citrals* bildet ein rothes, sehr zerfliefsliches Oel. Das *Anilid*, aus Citral und Anilin im Oelbade bei 150°, ist ein gelbes, bei 20 mm und 200° siedendes Oel. Das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Citral war zu zersetzlich, um untersucht werden zu können. Das *Nitril* der *Geraniumsäure*,



durch Kochen von Citraloxim mit Acetanhydrid erhalten, ist eine farblose, in Alkohol, Aether, Chloroform lösliche Flüssigkeit, welche bei 10 mm und 110° siedet und die Dichte 0,8709 bei 20° hat. Durch Digeriren mit alkoholischem Hydroxylamin bildet es ein öliges Amidoxim. Die schon früher erhaltene Geraniumsäure wird jetzt besser erhalten durch Verseifen des Nitrils mit alkoholischer Kalilauge. Daneben entsteht ein indifferentes Oel. Sie bildet ein farbloses, in organischen Solventien lösliches Oel, das bei 13 mm und 153° siedet und bei 20° das spec. Gew. 0,964 besitzt. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, zersetzt sie sich in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch bei 0° wird Citral hauptsächlich in das Methyl-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 1200; Dieser JB., S. 1533. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 116, 883; Dieser JB., S. 1532.

heptylenketon,  $C_8H_{14}O$ , das *Methylheptenon*, übergeführt. Die sauren, aber nicht definirbaren Producte lieferten bei der Destillation hauptsächlich ebenfalls dasselbe Methylheptenon, so daß die Annahme berechtigt ist, daß die sauren Bestandtheile hauptsächlich eine substituirte Glycerinsäure,

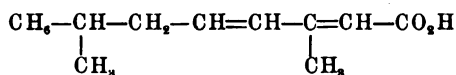


enthalten, welche bei der Krystallisation zerfällt, wie es die punktirte Linie andeutet. Oxydirt man Geraniol mit Chromsäuregemisch bei etwas höherer Temperatur, so gelangt man zum Citral; etwa entstehende Geraniumsäure ist ihrer geringen Flüchtigkeit wegen nicht nachzuweisen, obwohl jedenfalls vorhanden. Oxydation des Geraniols bei niederer Temperatur führt zu den gleichen Ergebnissen, wie diejenige des Citrals. Das oben erwähnte, bei der Untersuchung des Nitrils erhaltene indifferente flüchtige Oel enthält neben Methylheptenon einen Alkohol von eigenthümlichem Geruch, der bei  $175^\circ$  siedet und das spec. Gew. 0,8545 bei  $20^\circ$  hat. Derselbe ist identisch mit dem von Wallach<sup>1)</sup> durch Reduction von Heptenon erhaltenen Alkohol und kann *Methylheptenol* genannt werden. Bei Zimmertemperatur wird er mit Chromsäuregemisch zum Methylheptenon oxydirt. Es ist eine Flüssigkeit, die nach Amylacetat riecht und bei  $173$  bis  $174^\circ$  siedet. Es liefert eine Bisulfitverbindung, die sich aber, ähnlich wie diejenige des Citrals, beim Erwärmen mit überschüssigem Bisulfit in ein in Wasser lösliches, nicht mehr durch Soda zerlegbares Product umwandelt. Dieses sich unter verschiedenen Bedingungen bildende Methylheptenon ist wohl das bemerkenswertheste Abbauproduct der Geranialreihe. Die ihm von den Verfassern gegebene Formel  $(CH_3)_2 \cdot \overset{1}{CH} \cdot \overset{2}{CH_2} \cdot \overset{3}{CH} : \overset{4}{CH} \cdot \overset{5}{CO} \cdot \overset{6}{CH_3}$ , hat die Doppelbindung bei 4, Wallach möchte sie nach 3 legen, wodurch er das aus dem Heptenol sich bildende Oxyd besser erklären zu können glaubt. Das Keton geht durch Behandeln mit Brom und Natronlauge in der Kälte in ein weißes, krystallinisches Bromproduct der Formel  $C_8H_{14}Br_3O \cdot OH$  über vom Schmelzp.  $98$  bis  $99^\circ$ , das aber an der Luft sich wieder zersetzt. Der oben erwähnte, bei der Destillation der Geraniumsäure erhaltene Kohlenwasserstoff,  $C_9H_{16}$ , das *Geraniolen*, ist ein wasserhelles Oel vom Siedep.  $142$  bis  $143^\circ$  und als Dimethyl-2.4-heptdien-1.3 zu bezeichnen. Es nimmt vier Bromatome auf. *Ldt.*

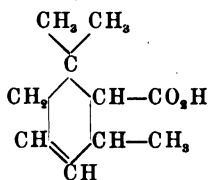
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 275, 171.



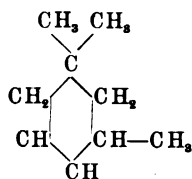
Ferdinand Tiemann und F. W. Semmler. Ueber Verbindungen der Citral-(Geranial-)Reihe<sup>1)</sup>. — Gerade wie das aliphatische Pseudoionon im Stande ist, beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren das ringförmig constituirte Ionon zu liefern, so geht auch eine Reihe von Substanzen, welche der Mutter-substanz des Ionons, dem Citral, nahe stehen, leicht in Cyclohexanderivate über. — Die *Geraniumsäure* (Dimethyl-2,6-Octadien-4,6-säure-8):



geht beim Schütteln mit 70 proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in eine feste Säure von Schmelzpt.  $103,5^\circ$  über, welche in Nadeln krystallisirt, unter 11 mm Druck bei  $138^\circ$  siedet und als *Isogeraniumsäure* bezeichnet wird. Sie besitzt die Formel einer Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-2-methylsäure-6:



kann als ungesättigter Körper ein Dibromid bilden (Schmelzpt.  $121^\circ$ ), sowie bei vorsichtiger Oxydation zwei Hydroxyle aufnehmen (Schmelzpt. 195 bis  $196^\circ$ ). — Das *Geraniumsäurenitril* liefert unter gleichen Bedingungen ebenfalls ein cyclisches Isomeres, welches unter 11 mm Druck bei  $87$  bis  $88^\circ$  siedet, ein spezifisches Gewicht von 0,9208 und einen Brechungsindex  $n_D$  von 1,4734 hat. Das *Isogeraniumsäurenitril* geht durch Verseifen in die oben beschriebene Isogeraniumsäure über. Das *Amidoxim* schmilzt bei  $165^\circ$ . — Das aliphatische *Geraniolen* (Dimethyl-2,6-heptdien-1,3) wird durch Erwärmen mit 60 proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf dem Wasserbad in *Isogeraniolen* (Methyl-1-dimethyl-5-cyklohexen-2):



<sup>1)</sup> Ber. 26, 2725.

umgewandelt, einen bei 138 bis 140° siedenden Kohlenwasserstoff (Volumgew. 0,7978 bei 22° und Brechungsindex  $n_D$  von 1,4434). — Die cyklischen Isomeren zeigen niederen Siedepunkt, höheres Volumgewicht und etwas schwächere Lichtbrechung als ihre aliphatischen Isomeren.

*Mg.*

Rudolph Hefelmann. Ueber den Aldehyd aus terpenfreiem Lemongrassöl von Heinrich Hänsel<sup>1)</sup>. — Aus 491 g terpenfreiem Lemongrassöl erhielt Verfasser 180 g Aldehydbisulfitverbindung, die nach dem Zersetzen mit Natriumcarbonat neben braunem Aldehydharz 63 g farblosen Aldehyd gaben. Derselbe ist in allen Verhältnissen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, färbt sich an der Luft gelbgrün und siedet bei 224 bis 230° unter Zersetzung. F. W. Semmler (JB. f. 1891, S. 2238) giebt für Geranial den Siedepunkt 224 bis 228° an, für Citral 227 bis 228°. Geranial ist nach Semmler völlig identisch mit Citral. Nach Dodge enthält Lemongrassöl, ebenso wie Melissenöl und Citronellaöl, Citronellon,  $C_{10}H_{18}O$ , das sich von Geraniol durch seine geringe Rechtsdrehung unterscheidet. Der Aldehyd aus Lemongrassöl besaß alle physikalischen Eigenschaften des Geranials, war jedoch optisch activ und zeigte eine Rechtsdrehung von 0,17 absoluten Kreisgraden. Durch Oxydation des unter vermindertem Druck destillirten Aldehyds aus terpenfreiem Lemongrassöl mittelst Silberoxydammoniak nach Semmler entstand ein äußerst voluminöses Silbersalz von der Zusammensetzung des geraniumsauren Silbers. Der Aldehyd ist also *Geranial*, durch eine geringe Menge rechtsdrehenden Oeles verunreinigt. *Bru.*

G. Bouchardat. Action de l'anhydride acétique sur le linalol; transformation en géraniol<sup>2)</sup>. — Verfasser ist bei gleichen Versuchen, wie Barbier<sup>3)</sup>, mit Licareol aus Lavendelöl, das er aber *Linalol* nennt, zu ähnlichen Resultaten wie dieser gelangt. Bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid in der Kälte entsteht langsam der Ester, der sich wieder zum Ausgangsproduct verseifen läßt. Geschieht jedoch die Einwirkung bei 100 bis 120°, so entsteht ein neuer Ester, der bei 25 mm zwischen 120 bis 125° siedet, bei gewöhnlichem Druck aber in den Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  und ein höher siedendes Product, das noch nicht genauer untersucht werden konnte, zerfällt. Seine schwache Rechtsdrehung beruht auf Verunreinigung; das bei der Verseifung entstehende neutrale Oel vom Siedep. 226 bis 231° und der Dichte

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 65, I, 45—46. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 116, 1253—1255. —

<sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1200; Dieser JB., S. 1533.

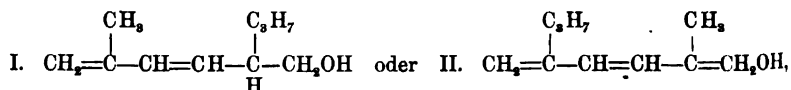
0,9061 bei 0° ist Geraniol. Mit Salzsäure bildet es ein Dichlorderivat,  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , das sich beim Destilliren im Vacuum etwas zersetzt. Das von Barbier gefundene Licarhodol ist daher nichts anderes als Geraniol.

Ldt.

Th. Barbier. Sur quelques dérivés du licaréol<sup>1)</sup>. — Licareol nimmt in kalter essigsaurer Lösung 4 At. Brom auf, das resultirende *Tetrabromid* ist eine zähe Flüssigkeit, welche die Bromatome durch Kochen mit feuchtem Silberoxyd leicht gegen Hydroxyle austauscht. Es sind demnach zwei Aethylenbindungen vorhanden. Oxydation des Licareols führt zu einem um zwei Wasserstoffe ärmeren Körper, dem *Licareal*, der eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 118 bis 120° bei 20 mm Druck und dem Siedep. 224 bis 226° bei gewöhnlichem Druck darstellt. Das Licareal liefert eine Bisulfitverbindung, reducirt ammoniakalische Silberlösung und giebt bei Behandlung mit Natriumhyposulfit und Jodkalium kein Jodoform. Es liefert ferner ein *Oxim*, das bei 15 mm und 150° siedet. Kocht man dasselbe andauernd mit Acetanhydrid, so gelangt man zum *Nitril*, einer aromatisch riechenden, farblosen Flüssigkeit, welche bei 15 mm und 137 bis 138° siedet. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird dieses zur Säure, der *Licarsäure*, verseift. Dieselbe ist eine ölige, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Sie entsteht auch in geringerer Menge bei directer Oxydation des Licareols mit wässrigem Permanganat; mittelst Chromsäure entsteht dagegen Ameisensäure, Essigsäure und Spuren von Isobuttersäure. Licareol ist demnach ein primärer Alkohol, dessen Kohlenwasserstoff  $C_9H_{13}$  keine Ringbildung haben kann, weil sonst die beiden Aethylenbindungen unmöglich wären.

Ldt.

Ph. Barbier. Sur la constitution du licaréol<sup>2)</sup>. — Auf Grund der bisher aufgefundenen Eigenschaften des Licareols: Oxydation zu Licareal und Licarsäure, Bildung eines Tetrabromadditionsproductes, seine optische Activität, Uebergang in Licaren und von da in Carvoxim, stellt Verfasser folgende Constitutionsformel auf:



da 1. eine primäre Alkoholgruppe, 2. zwei Aethylenbindungen, 3. ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und 4. die beiden Seiten-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 883—884. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1062—1064.

ketten  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{C}_3\text{H}_7$  vorhanden sein müssen. Er giebt der Formel II den Vorzug, weil er bei der Oxydation nicht, wie nach Formel I zu erwarten wäre, Valeriansäure, sondern nur Ameisensäure, Essigsäure und sehr wenig Isobuttersäure erhalten hat. *Ldt.*

Ph. Barbier. Sur le licarhodol dérivé du licaréol<sup>1)</sup>. — Erhitzen von Licareol mit Acetanhydrid im Rohr bei  $150^\circ$  führt neben dem activen Licaren zu dem *Essigäther*  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$ , einer farblosen, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit vom Siedep.  $135^\circ$  bei 21,5 mm. Seine Dichte bei  $0^\circ$  ist 0,9298. Er ist schwach linksdrehend. Alkoholisches Kali verseift ihn leicht zu einem neuen Alkohol, dem *Licarhodol*, welcher die empirische Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  besitzt und eine ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von starkem Rosengeruch ist und bei  $122^\circ$  und 19 mm siedet. Er dreht schwach nach links. Der Alkohol läßt sich zu einem Aldehyd oxydiren, welcher dieselben Eigenschaften wie Licareal besitzt. Mit Salzsäure liefert schliesslich das Licarhodol das Chlorhydrat des Licarens. Licarhodol und Licareol sind demnach in chemischer Hinsicht identisch, so daß also eine Stereoisomerie vorliegen muß. Dies ist eine weitere Bestätigung der in der vorigen Arbeit entwickelten Formel des Licareols. Das Licareol ist als die fumaroide, das Licarhodol als die maleinoide Form zu betrachten. *Ldt.*

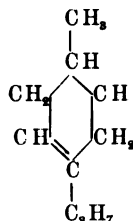
Ph. Barbier. Sur le licaréol droit<sup>2)</sup>. — Das *Coriandrol* ist, wie Verfasser gefunden, nur ein optisches Isomeres des Licareols. Die Corianderessenz liefert beim mehrmaligen Rectificiren einen Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , das Coriandrol oder Rechtslicareol und ein höher siedendes, noch nicht näher untersuchtes, sauerstoffhaltiges Product. Das Coriandrol stimmt nun mit dem Licareol vollständig überein im Siedep. 196 bis  $198^\circ$  resp. 198 bis  $200^\circ$ , Dichte bei  $0^\circ$  0,8820 und 8819; bei gelinder Oxydation liefert er denselben Aldehyd, dieselbe Säure wie Licareol, desgleichen bei starker Oxydation die Terebinsäure. Ebenso verwandelt er sich wie dieser in ein Dichlorhydrat bei Einwirkung starker Salzsäure. Die von Grofser<sup>3)</sup> gefundenen Körper, die Dimethylbernsteinsäure bei der Oxydation, ein Monochlorderivat beim Behandeln mit Salzsäure konnten nicht erhalten werden. Endlich entsteht bei Behandlung mit Acetanhydrid der Kohlenwasserstoff Licaren einerseits und der Ester des Licarhodols andererseits. Nur sein Drehungsvermögen ist dem des Licareols entgegengesetzt, er dreht

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 1200—1202. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1459—1461. —

<sup>3)</sup> Ber. 14, 2483.

nach rechts  $+15^{\circ} 1'$ , Licareol  $-18^{\circ} 21'$ . Barbier nennt daher den Coriandrol *Rechtslicareol*. Ldt.

P. Cazeneuve. Constitution des Camphers<sup>1)</sup>. — Verfasser unterzieht einige Campherformeln einer Kritik und schließt sich mit Hinblick auf seine Versuche der von Haller gegebenen Formel



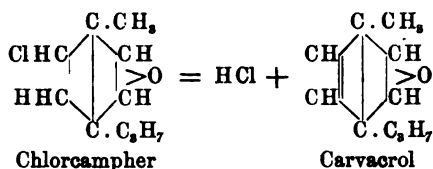
an, der er vor der Kekulé'schen Formel wegen der darin ausgedrückten geringeren Beständigkeit des an eine Methingruppe gebundenen Methyls den Vorzug giebt. Die Schwierigkeit der Annahme einer Aethylenbindung im Campher wird mit Hinweis auf die additionellen Verbindungen überbrückt. Im Allgemeinen hält Verfasser die Kekulé'sche Auffassung für richtig. Es würden nur Einzelheiten betreffs der relativen Quote der Ketogruppe und der Methylene zu den anderen Atomen vielleicht geändert werden.

X.

A. Étard. Einwirkung von Chlorzink auf Chlorcampher. Beziehung zwischen Campher und Carvacrol<sup>2)</sup>. — Der normale Monochlorcampher destillirt ohne bemerkbare Veränderung, es genügt aber eine sehr kleine Menge Chlorzink, um eine lebhaft Salzsäureentwicklung zu veranlassen. Läßt man eine Mischung, die 10 Proc. Chlorzink enthält, einige Minuten kochen, ohne zu destilliren, so entweicht die Salzsäure und die schliesslich destillirte Masse wird durch Schütteln mit Natronlauge vom Carvacrol befreit. Der alkalischen Flüssigkeit kann man mit Aether das Carvacrol entziehen. Es siedet bei  $236^{\circ}$ . Was von der Natronlauge nicht aufgenommen wird, destillirt man mit Wasserdampf; eine kleine Menge Kohlenwasserstoff geht hierbei über und es bleibt ein Rückstand von unverändertem Chlorcampher mit wenig Theer gemischt. Zieht man den nicht veränderten Chlorcampher von dem angewandten ab, so ergibt sich an Carvacrol eine Ausbeute von 65 Proc. Unter Berücksichtigung der kürzlich vom Verfasser für den Campher vorgeschlagenen

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 38—45. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 116, 136—139.

Formel verläuft die Umwandlung des Chlorcamphers in Carvacrol gemäß der Gleichung:



Gleichzeitig mit der Bildung des Carvacrols verläuft eine secundäre Reaction. Ein Theil des Chlorcamphers verwandelt sich in Kohlenoxyd und in einen Kohlenwasserstoff,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ . Gereinigt wird dieser Kohlenwasserstoff durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure. Er siedet bei  $137^\circ$ ; spec. Gew. 0,795 bei  $15^\circ$ .

Brechungsindex  $n_D = 1,434$ ;  $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \cdot \frac{M}{d} = 40,58$  (berechnet 39,32). Diese Werthe lassen eine doppelte Kohlenstoffbindung vermuthen, Brom wirkt jedoch nur substituierend. Die Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  ist identisch mit Campholen von de Lalande, Kachler und Zürier. Der von Schiff beschriebene Kohlenwasserstoff vom Siedep.  $137^\circ$  und spec. Gew. = 0,795 wird sicher auch Campholen und nicht ein hexahydrirtes p-Xylen sein. Nach den Untersuchungen des Verfassers verhält sich der Chlorcampher wie ein Chlorhydrat vom Carvacrol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO} = \text{C}_{10}\text{H}_{14} \cdot \text{O} \cdot \text{HCl}$ . Tr.

U. Alvisi. Untersuchungen in der Camphergruppe<sup>1)</sup>. — Im Hinblick auf seine<sup>2)</sup> Untersuchung über die Oxydation von  $\alpha$ -Dibromcampher und die Einwirkung von Phenylhydrazin auf denselben studirte Alvisi auch die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den  $\beta$ -Dibromcampher vom Schmelzp. 115 bis  $115,5^\circ$ . Er fand, dafs beim zweistündigen Erhitzen von 1 Mol.  $\beta$ -Dibromcampher (5 g) mit 4 Mol. Phenylhydrazin (7 g) nach der Gleichung:

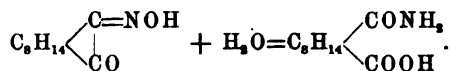


das *Hydrazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H})_2$ , erhalten wird, welches glänzende, weifse, bei 58 bis  $60^\circ$  erweichende und bei  $68,5^\circ$  schmelzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösliche Täfelchen bildet. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt dasselbe eine intensiv blaurothe, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine violettrothe Färbung. Aus diesem Hydrazon das Nitril  $\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CN})_2$  resp. die Base  $\text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  zu er-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 332—341. — <sup>2)</sup> Daselbst 22, I, 265.

halten, gelang nicht. Auch bei der Oxydation von  $\beta$ -Dibromcampher mit Kaliumpermanganat in saurer und alkalischer Lösung konnte kein bestimmtes Product isolirt werden. Schliesslich fand Alvisi noch, dass die schon von H. Goldschmidt<sup>1)</sup>, sowie von J. Kachler und F. V. Spitzer<sup>2)</sup> untersuchte Campholensäure,  $C_{10}H_{16}O_2$ , beim Behandeln mit Phenylhydrazin in Benzinlösung das *Phenylhydrazinsalz*,  $C_{10}H_{16}O_2 \cdot C_6H_5N_2H_2$ , liefert, welches nadelförmige, bei 48,5 bis 49,5° schmelzende, in Wasser unlösliche Krystalle bildet. Wt.

O. Manasse. Ueber die Umwandlung des Nitrosocamphers in Camphersäureimid und über Campherdioxime<sup>3)</sup>. — Der von A. Angeli (Ber. 26, 58) beobachtete Uebergang von Nitrosocampher in *Camphersäureimid* wird vom Verfasser, der denselben auch durch Anwendung von Beckmann'scher Mischung erzielte, bestätigt. In kleiner Menge erhält man das Imid auch durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure, während als Hauptproduct durch Wasseraufnahme *Campheraminsäure* sich bildet:

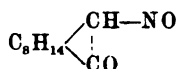


Hierbei könnte das Imid entweder durch Umlagerung oder durch Wasserabspaltung aus der Aminsäure entstehen. — *Dioxime* des *Camphers*. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrosocampher entstehen Stereoisomere, von welchen drei charakterisirt sind. Essigsäures Hydroxylamin giebt die als  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichneten Modificationen, von denen erstere (Schmelzp. 181 bis 182°) in kaltem Alkohol sich löst, während letztere (Schmelzp. 220 bis 221° unter Zersetzung) ungelöst bleibt. Durch salzsaures Hydroxylamin entsteht das  $\gamma$ -Dioxim (Schmelzp. 131 bis 132°). Letzteres wandelt sich beim Erwärmen über den Schmelzpunkt in die  $\alpha$ -Modification um; ebenso durch Erhitzen mit viel concentrirter Schwefelsäure. Die anderen Modificationen werden durch diese Säure nicht umgewandelt. X.

L. Claisen und O. Manasse. Ueber Isonitrosocampher und dessen Umwandlungsproducte<sup>4)</sup>. — Isonitrosocampher wurde, wie schon mitgetheilt, aus Campher mittelst Amylnitrit und Natriumäthylat dargestellt und daraus mittelst salpetriger Säure das Campher-o-chinon erhalten. Cazeneuve hat durch Reduction

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, S. 1064. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, S. 1065. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 241—245. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 274, 71—94.

von Chlornitrosocampher mit Kupferzink einen isomeren Körper erhalten; die von ihm für denselben aufgestellte Formel



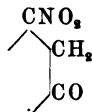
scheint zweifelhaft. Der *Isonitrosocampher* läßt sich bequemer darstellen, indem man in eine ätherische Lösung (500 ccm) des Camphers (102 g) Natriumdraht (15,6 g) preßt und allmählich Amylnitrit (78 g) zusetzt und das gebildete Natriumsalz mit Essigsäure zerlegt. Das Product schmilzt, durch Umkrystallisiren gereinigt, bei 152 bis 154°. — Es scheint, daß zwei stereoisomere Modificationen entstehen. Isonitrosocampher ist mit Wasserdampf wenig flüchtig. Er krystallisirt aus Benzol in schönen, rhombischen Krystallen. In Schwefelsäure löst er sich farblos; Phenol färbt die Lösung nicht. Er ist nicht unzersetzt destillirbar. Die Untersuchung der beim Erhitzen auftretenden Spaltungsproducte steht noch aus. In Alkalien ist Isonitrosocampher mit gelber Farbe löslich. Das Kalium- und Natriumsalz ist krystallinisch. Phenylhydrazon: Feine, gelbe Nadelchen (Schmelzp. 130°). Besitzt durch die Oximidogruppe saure Eigenschaften und ist in Alkalien löslich. Durch kurzes Erwärmen mit rauchender Salzsäure entsteht *Campheraminsäure* (Schmelzp. 174 bis 176°). Dieselbe zersetzt sich beim Erwärmen in Ammoniak und Camphersäureanhydrid, nicht, wie Laurent angiebt, in Campherimid und Wasser. Sie ist äußerst beständig gegen Alkalien und wird erst in der Kalischmelze gespalten. Bei mehrstündigem Erwärmen von Isonitrosocampher und Salzsäure auf dem Wasserbade entsteht ( $\frac{2}{3}$ ) Camphersäure und ( $\frac{1}{3}$ ) Camphersäureimid. *Campher-o-chinon* wird am zweckmäßigsten durch Einwirkung nascenter salpetriger Säure erhalten, indem Isonitrosocampher (9 g) in Eisessig (15 ccm <sup>3</sup>) mit Natriumnitrit (4 g), in Wasser (8 g) gelöst, allmählich versetzt wird. Es entsteht auch nach v. Pechmann's Methode mit Natriumbisulfit. Das Chinon ist sehr flüchtig und sublimationsfähig. Goldgelbe Krystalle (Schmelzp. 198°). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Camphersäure, wobei der Luft-sauerstoff mitwirken dürfte. *Monophenylhydrazon*: Goldgelbe Prismen (Schmelzp. 170 bis 171°). Das Phenylhydrazin reagirt mit der der Isonitrosogruppe entsprechenden Carbonylgruppe. *Amido-campher*: Vielleicht mit dem von Schiff erhaltenen identisch. Entsteht aus Isonitrosocampher durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Paraffinähnliche Masse von fischartigem Geruch. Hat stark reducirende Eigenschaften. Das Chlorhydrat wirkt



ähnlich wie Pfeilgift, aber schwächer. Aus seiner Lösung fällt Platinchlorid das Doppelsalz. Es gelang nicht, mittelst salpetrige Säure zum Oxycampher zu gelangen. *Formylamidocampher*: Erhalten durch Kochen mit 1 Mol. Ameisensäure (Schmelzp. 76 bis 77°). *Acetylamidocampher* (Schmelzp. 108°) entsteht mit geringem Ueberschuß von Essigsäureanhydrid und wirkt physiologisch ähnlich wie das Chlorhydrat. *Benzoylamidocampher* bildet sich bei 130° mit der 1½fachen Menge Benzoësäureanhydrid. Schmelzp. 140°. X.

Angelo Angeli. Ueber einen neuen Uebergang von Campher zu Camphersäure<sup>1)</sup>. — Erwärmt man Nitrosocampher mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure durch fünf Minuten auf dem Wasserbade, so wandelt sich derselbe, entsprechend dem Uebergange von Phenanthrenchinonoxim in Diphensäureimid, in einen Körper um, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften als *Camphersäureimid* charakterisirt wurde. Da dieses Imid bisher nur aus der Camphersäure oder deren Derivaten, somit aus Körpern, die durch möglicherweise structurändernde Oxydationsprocesse aus dem Campher hervorgehen, erhalten wurde, ist diese neue Entstehungsweise ein strenger Beweis dafür, daß die Carboxyle der Camphersäure aus der für den Isonitrosocampher bewiesenen Gruppe  $\text{CH}_2\text{—CO}$  entstehen, wodurch sämtliche Campherformeln, die diesem Uebergange nicht Rechnung tragen, ausgeschlossen erscheinen. X.

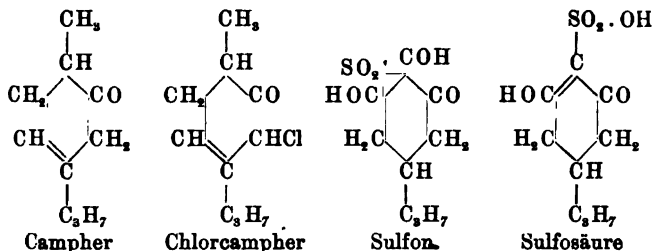
P. Cazeneuve. Schwefelverbindungen des Camphers und ihre Derivate<sup>2)</sup>. — Es wurden kürzlich (Bull. soc. chim. [3] 718) schwefelhaltige Campherderivate beschrieben, welche aus Monochlorcampher durch concentrirte Schwefelsäure entstehen. Es wurden speciell die beiden Isomeren:  $\text{C}_9\text{H}_{12}(\text{SO}_3)(\text{OH})_2\text{O}$  und  $\text{C}_9\text{H}_{12}(\text{SO}_3\text{H})(\text{OH})\text{O}$ , die sich unter Abspaltung von Chlormethylbilden, studirt. Dieselben wurden durch verdünnte Natronlauge in die provisorisch „Amethylcamphonitroketon“ benannte Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{NO}_2)\text{O}$  übergeführt und für diese die Atomgruppe



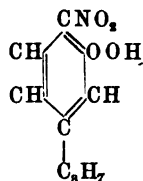
angenommen. Verfasser kommt nunmehr von dieser Ansicht zurück und faßt die besprochene Verbindung als *Propylnitrophenol* auf. Dasselbe geht bei Reduction mit Zinn und Salzsäure

<sup>1)</sup> Ber. 26, 58. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 30—38.

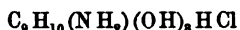
in Propylamidophenol und zweitens beim Glühen mit Zinkstaub in Propylbenzol über. Verfasser acceptirt die Haller'sche Campherformel und nimmt von diesem Gesichtspunkte folgende Formeln an:



Verfasser meint, der Zusammenhang zwischen der Campherformel und den schwefelhaltigen Derivaten sei allerdings nicht recht durchsichtig, doch müßte man eben eine tiefgreifende Umlagerung durch die concentrirte Schwefelsäure annehmen. Die Formeln verlangen optische Activität, doch blieben Versuche, dieselbe durch Pilzaussaat zu erwecken, bisher resultatlos. Durch Salpetersäure werden die erwähnten Körper entschwefelt und gehen in Benzol-derivate über, und zwar nicht, wie früher angenommen, in ein Nitroketon, das eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwischen der Nitro- und Keto-Gruppe enthält, sondern durch Umwandlung der Keto- in die Phenolgruppe in ein *Propylnitrophenol* der Formel:



Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhält man:



in oft mehrere Centimeter großen Krystallen. Die freie Base bildet mikroskopische Nadeln (Schmelzp.  $112^\circ$ , Siedep.  $260^\circ$ ) und giebt mit Eisenchlorid Rothfärbung und Niederschlag. Mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetyl-derivate. Mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Alkohol entsteht durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff ein Körper vom Phenolcharakter. Es wurde auch das Pikrat, Ferrocyanat und Chlorplatinat erhalten. Mit Zinkstaub bei dunkler Rothgluth im Wasserstoffstrom geglüht, giebt die Base einen Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{12}$

vom Siedep. 150 bis 157°. Cymol siedet bei 152°, Propylbenzol bei 157°. Es ist der Kohlenwasserstoff also hier einzureihen, die Isomeren höher siedend. Für die Orthostellung der Amid- und Phenolgruppe in der Base spricht, daß sie ein photographischer Entwickler ist. Lumière hat gefunden, daß für die Eigenschaft Anwesenheit von mindestens zwei Phenolgruppen oder einer solchen neben einer Amidgruppe nöthig ist, und daß letzterem Falle diese Gruppen in o- oder p-Stellung stehen müssen. Im vorliegenden Falle wäre die p-Stellung nur durch unwahrscheinliche Umlagerungen möglich. Es wird weiter noch die Mono- und Triacetylverbindung des *Propylamidophenols* beschrieben. Erstere (Schmelzp. 95 bis 96°) entsteht durch Essigsäureanhydrid in der Kälte, letztere (Schmelzp. 138 bis 139°) durch Kochen mit diesem Reagens. X.

F. Stanley Kipping und W. J. Pope. Sulfonderivate des Camphers<sup>1)</sup>. — *Camphersulfonsäure* kann leicht durch die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure mit 15 Proc. SO<sub>3</sub> angetrockneten, gepulverten Campher dargestellt werden. Zur Reinigung wird das aus der Säure dargestellte Natriumsalz mit Phosphor-pentachlorid behandelt und in *Camphersulfochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>OSO<sub>2</sub>Cl, übergeführt, das ein schwer zu trennendes Gemenge optisch verschiedener Modificationen darstellt. Während *Camphersulfonsäure* nicht entsteht, wenn Chlorsulfonsäure auf eine Lösung von Campher in Chloroform einwirkt, so verläuft die Reaction glatt, wenn die ungelösten, reinen Substanzen auf einander wirken. Auch dieses Sulfochlorid ist ein Gemenge von optisch verschiedenen Isomeren, die anscheinend reine d-Verbindung krystallisirt in Tetraëdern vom Schmelzp. 146 bis 147°. Aus einem nahezu inactiven Product wurde das *Camphersulfonamid*, sowie die *Camphersulfonsäure* und ihre Salze dargestellt und genau beschrieben. Auf die Haloidderivate des Camphers wirkt rauchende Schwefelsäure weniger heftig als auf Campher selbst. Aus Bromcampher wurde durch rauchende Schwefelsäure und Phosphorpentachlorid ein *Bromcamphersulfochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>BrOSO<sub>2</sub>Cl, gewonnen, das in farblosen Octaëdern vom Schmelzp. 136 bis 137° krystallisirt. In Chloroformlösung ist sein Drehvermögen  $[\alpha]_D = +128^\circ$ . Durch Kochen mit Wasser geht es in *Bromcamphersulfosäure*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>BrOSO<sub>2</sub>H, über, die etwas hygroskopische, pyramidale Krystalle bildet und ein Amid ergab. In analoger Weise wurden dargestellt *Chlorcamphersulfonchlorid* und *Chlorcamphersulfonsäure*, deren Eigen-

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 80—81; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 534.

schaften genau angegeben werden. Die Ammoniumsalze der beiden Halogencamphersulfonsäuren sind in wässriger Lösung optisch activ und krystallisiren in monoklinen Säulen, die Hemimorphie und Thermoelektricität zeigen. *Hz.*

F. Stanley Kipping und W. J. Pope. Gewinnung neuer, halogenhaltiger Campherderivate durch Einwirkung von Hitze auf die Sulfochloride<sup>1)</sup>. — F. Stanley Kipping und W. J. Pope erhielten beim Erhitzen von Camphersulfochlorid über seinen Schmelzpunkt nach der Gleichung  $C_{10}H_{15}OSO_2Cl = C_{10}H_{15}OCl + SO_2$  neben einem noch nicht näher untersuchten Oel einen *Monochlorcampher*,  $C_{10}H_{15}OCl$ , vom Schmelzp. 137 bis 138°. Auf gleiche Weise wurde durch Erhitzen von Chlorcamphersulfochlorid ein *Dichlorcampher*,  $C_{10}H_{14}OCl_2$ , gewonnen, welcher aus Petroläther in langen, bei 118 bis 119° schmelzenden Prismen krystallisirt, ebenso wie das Chlorcamphersulfochlorid rechtsdrehend ist und in Chloroformlösung das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 85^\circ$  zeigt. Der aus dem Bromcamphersulfochlorid dargestellte *Dibromcampher* bildet, aus Petroläther krystallisirt, glänzende, bei 142 bis 143° schmelzende Prismen und besitzt das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 104^\circ$ . Die drei hier beschriebenen Campherderivate scheinen von den bisher bekannten verschieden zu sein.

*Wt.*

E. Merck. Ueber Champacol<sup>2)</sup>. — Aus dem *Champacaholz* wird durch Destillation mit Wasserdampf ein wohlriechendes Oel gewonnen, welches bald erstarrt, so daß durch Abpressen Krystalle gewonnen werden können. Diese sind in gereinigtem Zustande farblos, schmelzen bei 86 bis 88° und repräsentiren eine Campherart von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{30}O$ ; es wird der Name *Champacol* vorgeschlagen. *Ld.*

Haarmann und Reimer in Holzminden. Verfahren zur Darstellung von Monocarbonsäuren, welche nach der Formel  $C_9H_{14}O_2$  zusammengesetzt sind, von Dicarbonsäuren, welche der Formel  $C_9H_{14}O_4$  entsprechen, sowie von Anhydriden der letzteren aus Campherarten<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 69426 vom 9. Nov. 1892. — Campherarten, welche die Ketongruppe  $COCH_3$  enthalten, liefern bei der Behandlung mit Brom und Alkali *Monocarbonsäuren* der Formel  $C_9H_{14}O_2$ . Durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung werden indess diese Campherarten zu Ketonsäuren oxydirt, welche durch die Einwirkung von Brom und Alkali in *Dicarbonsäuren*

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 263–264. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 231, 123. — <sup>3)</sup> Ber. 26, Ref. 846.

der Formel  $C_9H_{14}O_4$  übergeführt werden. Diese Dicarbonsäure liefern unter dem Einfluß von wasserentziehenden Mitteln Anhydride der Formel  $C_9H_{12}O_3$ . Geeignete Campherarten sind in Rainfarn-, Absinth-, Salbei- und Thujaöl enthalten. Der Campher des Rainfarnöles liefert so eine in der Kälte in Nadeln krystallisirende Monocarbonsäure, welche unter 15 mm Druck bei 113° destillirt. Die Ketonsäure aus diesem Campher destillirt unter 10 mm Druck bei 169° und liefert mit Brom und Natronlauge zwei isomere Dicarbonsäuren, von denen die eine in weissen, bei 141° schmelzenden Blättchen krystallisirt; diese Dicarbonsäure liefert beim Erhitzen mit Eisessig oder Acetylchlorid ein bei 5° schmelzendes Anhydrid, welches unter 16 mm Druck bei 17° siedet.

Sd.

### Terpene.

A. Berkenheim. Ueber Derivate des Menthols<sup>1)</sup>. — Menthol (Brechungsindex 46,00) wird durch siebenstündiges Erhitzen mit entwässertem Kupfersulfat nicht verändert. Menthylchlorid giebt beim Behandeln mit Natriumacetat neben Menthen auch kleine Mengen Acetat von einem Alkohol,  $C_{10}H_{18}OH$  (Dichte = 0,915 bei 0°). Acetat: Siedep. 222 bis 224°, Dichte = 0,9414 bei 0°.

O. Wallach. Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele<sup>2)</sup>. (24. Abhandlung.) — I. Oxydationsversuche innerhalb der Terpenreihe. Die Anwesenheit von Ketonsäuren in einem alkalischen Oxydationsproducte pflegte Verfasser bis jetzt in der Weise zu prüfen, daß er Brom oder Jod zu der kalten alkalischen Flüssigkeit fügte, aus der vorher alle leicht flüchtigen Substanzen entfernt waren. Die sofortige Ausscheidung von Bromoform resp. Jodoform legte dann die Vermuthung nahe, daß eine Ketonsäure in Lösung sich befinde. Diese Annahme erwies sich nach den weiteren Untersuchungen des Verfassers als nicht zutreffend. Als zu dem Oxydationsproducte des Carvols etwas Natronlauge und Jod zugefügt wurde, schied sich sofort Jodoform aus. Wandte man dagegen an Stelle des Jods Brom an, so entstand ein dicker, weißer Niederschlag von Tetrabromkohlenstoff (Schmelzp. 92 bis 93°, Siedep. 191°). Ebenso wie Carvol verhielten sich Dihydrocarvol, Terpeneol, Limonen u. a. bei dem beschriebenen Versuche. Das Bromoform kann bei überschüssigem Brom mit Kalilauge in Tetrabromkohlenstoff ver-

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 379. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 275, 145—183.

wandelt werden. Diese Reaction findet aber nur im Lichte statt und dauert einige Tage. Um einen derartigen Vorgang kann es sich hier nicht handeln, da die Bildung von Tetrabromkohlenstoff fast momentan vor sich geht auch im Dunkeln. Die leichte Bildung des letzteren muß also in der Constitution der angewandten Körper begründet sein; es hängt jedoch häufig von den Versuchsbedingungen ab, ob Bromoform oder Tetrabromkohlenstoff entsteht. Nicht nur Ketonensäuren, sondern alle Verbindungen, die die Ketongruppe enthalten, z. B. Mesityloxyd, Aceton, geben diese Reaction bei Anwendung äußerst verdünnter Lösungen. Die Bildung von Tetrabromkohlenstoff aus Körpern, die eine Acetylgruppe enthalten, wird immer dann erfolgen, wenn man die Zersetzung verlangsamt, das Brom also auf nascentes Bromoform einwirken kann. Verbindungen, die auch in concentrirter Lösung Tetrabromkohlenstoff geben, enthalten keine fertig gebildete Acetylgruppe, sondern es entsteht entweder eine solche während der Reaction, die dadurch verlangsamt wird, oder es ist eine besondere Atomconfiguration da (etwa nur an Kohlenstoff gebundenes C-Atom), die die Tetrabromkohlenstoffbildung begünstigt. Die *Oxydation des Terpeneols* mit wässriger Kaliumpermanganatlösung vollzieht sich sehr schnell, indem das Terpeneol,  $C_{10}H_{18}O$ , zwei Hydroxylgruppen aufnimmt und in einen Körper  $C_{10}H_{17}(OH)_2$  übergeht (Schmelzpunkt desselben 121 bis 122°, Siedepunkt oberhalb 300°). Mit Phosphorpentachlorid reagirt diese Verbindung lebhaft unter Salzsäureentwicklung; es entsteht ein Chlorid von angenehmem Geruch. Durch weitere Oxydation mit Chromsäureanhydrid und Schwefelsäure geht die Verbindung  $C_{10}H_{20}O_3$ , die Verfasser als ein *Methylisopropyltrioxyhexahydrobenzol* bezeichnet, in  $C_{10}H_{16}O_3$  über, das entweder ein Oxydiketon sein kann, oder neben einer Carboxylgruppe zwei Sauerstoffatome in Superoxydstellung enthält. Schmelzp. 62 bis 63°. — *Oxydation des Hydrocarveols und Carveols*. Dihydrocarveol, das dem Terpeneol nahe verwandt ist, giebt bei der Oxydation farblose, in Wasser lösliche indifferentere Producte, die im Vacuum unzersetzt sieden, jedoch nicht krystallisirt erhalten und noch nicht näher untersucht worden sind. Von den Oxydationsproducten des Carveols sind isolirt ein neutraler, in Wasser leicht löslicher Körper der Formel  $C_{10}H_{12}O_5$  (vom Schmelzp. 129°), ferner zwei Säuren, von denen eine bei 100°, die andere bei 185° schmilzt und deren Alkalisalze verschieden löslich sind.

*II. Ueber Beziehungen zwischen Fenchon und Campher.* Verfasser fand, daß Fenchon und Campher bei einer wichtigen



Reaction sich verhalten wie Meta- und Paraverbindung. Beide Ketone geben mit Phosphorsäureanhydrid erwärmt Kohlenwasserstoffe. Aus Campher entsteht das gewöhnliche Cymol ( $\beta$ -Methylisopropylbenzol), aus dem Fenchon dagegen m-Cymol (vom Siedep. 175 bis 176°; specifisches Gewicht bei 20° = 0,862); dasselbe ist vom gewöhnlichen Cymol nur durch das Oxydationsproduct zu unterscheiden. p-Cymol giebt mit Permanganat oxydirt Oxypropylbenzoësäure, das p- oder Fenchocymol dagegen eine Oxypropylbenzoësäure, die mit jener isomer ist; Schmelzp. 123 bis 124°. Ausser dieser mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure entsteht eine mit Wasserdampf übergehende ungesättigte Säure  $C_{10}H_{10}O_2$  vom Schmelzp. 99°, die wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus der vorigen entstanden ist. Durch längeres Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure giebt das Fenchocymol m-Toluylsäure,  $C_8H_8O_2$ , Schmelzp. 110 bis 111°, so daß der Kohlenwasserstoff aus Fenchon sicher m-Cymol ist. Nicht alle in der Natur vorkommenden Terpendervative stehen daher in naher Beziehung zum p-Cymol, sondern gewisse Substanzen weisen entsprechende Beziehung zum m-Cymol auf. Es werden nun im Fenchon eine Methyl- und Isopropylgruppe in Metastellung sich vorfinden. Eine Constitutionsformel analog der Bredt'schen Campherformel ist jedoch vorläufig nicht anzunehmen, da keine der so entstandenen Formeln den Uebergang des Fenchons bei der Oxydation in Dimethylmalonsäure zu erklären im Stande ist.

*III. Ueber neue Derivate des Thujons.* Bei der Oxydation des Thujons mit Kaliumpermanganat entsteht  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujaketonsäure,  $C_{10}H_{16}O_3$ . Die  $\beta$ -Säure ist durch wiederholtes Krystallisiren aus Wasser leicht rein zu erhalten; die  $\alpha$ -Säure läßt sich aus Aether umkrystallisiren und so reinigen. Beide Säuren liefern bei der Destillation dasselbe Keton,  $C_9H_{14}O$  (Siedep. 182 bis 185°). Wird dies Thujaketon mit Chlorzink erwärmt, so geht es in einen hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoff  $C_9H_{14}$ , *Dihydropseudocumol*, über. Durch Reduction des Thujaketons mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung entsteht ein ungesättigter Alkohol,  $C_9H_{17}OH$ ; Siedep. 185 bis 187°, spec. Gew. 0,848, Brechungsconstante 1,4458. Erwärmt man diesen Alkohol, den der Verfasser als *Methylheptylencarbinol* bezeichnet, mit Chlorzink oder mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein isomeres Oxyd,  $C_9H_{18}O$ , vom Siedep. 149 bis 151°; spec. Gew. desselben = 0,847 bei 20°, Brechungsconstante = 1,42693. Dasselbe ist gesättigt und hat pfefferminzartigen Geruch. Der ungesättigte Alkohol hat wahrscheinlich unter dem Einfluß von Säuren Wasser

addirt, wodurch ein Glycol entstanden ist, das unter Wasser-  
abspaltung in ein gesättigtes Oxyd,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{C}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ ,  
 $\text{O}$

*Dimethylisopropylbutylenoxyd*, übergeht. Dem Thujaketon analog verhält sich das aus Cineolsäure gewonnene Keton,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$  (Siedep. 173 bis 174°). Aus letzterem entsteht durch Reduction mit Natrium und Alkohol ein ungesättigter Alkohol,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{OH}$  (Siedep. 174 bis 176°, spec. Gew. = 0,85, Brechungsconstante = 1,44889). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht dieser Alkohol in das Oxyd  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  über (Siedep. 127 bis 129°, spec. Gew. = 0,85, Brechungsconstante = 1,4249). Die Frage nach der Constitution des Thujons sowie der Thujaketonsäure betrachtet der Verfasser als noch nicht erledigt. *Thujaketontribromid*: Setzt man zu gut gekühltem, mit Ligroin verdünntem Thujon tropfenweise Brom, so bildet sich ein sehr unbeständiges Additionsproduct, das sich leicht unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt in *Thujontribromid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OBr}_3$  (Schmelzp. 121 bis 122°, monokline Prismen, die sich beim Schmelzen unter Aufschäumen schwärzen). Thujon wird durch Halogene bei Gegenwart von Alkali zu einer der Campher-säure isomeren, gesättigten, anscheinend zweibasischen Säure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , oxydirt (Schmelzp. 146 bis 147°). Bei der Destillation wird sie nur theilweise unter Bildung einer phoronartig riechen- den Substanz zersetzt. — *Hochsiedende Bestandtheile im Thujaöl*. Im Thujaöl finden sich neben Pinen, Links-Fenchon und Thujon auch über 200° siedende Antheile, die noch nicht näher unter- sucht sind. In der um 220° siedenden Fraction ist eine Substanz, die zur Oximbildung befähigt ist. Dies Oxim schmilzt bei 93 bis 94°, ist optisch inactiv, zerlegt sich beim Erwärmen mit ver- dünnter Schwefelsäure in ein mit Wasserdampf flüchtiges, genau wie Carvol riechendes Oel, das zwischen 220 bis 230° siedet und vielleicht *inactives Carvol* ist. *Bru.*

O. Wallach. Zur Kenntniss der Terpene und der äthe- rischen Oele<sup>1)</sup>. (25. Abhandlung.) — I. Ueber isomere Menthyl- amine. Man erhält zwei verschiedene *Menthylamine*, je nachdem man Links-Menthonoxim reducirt (*Links-Menthylamin*) oder auf Links-Menthon Ammoniumformiat einwirken läßt. Im letzten Falle erhält man ein Gemisch von *Rechts-Menthylamin* und etwas Links-Menthylamin. Die Intensität der Drehung beider Menthylamine, sowie ihrer correspondirenden Derivate ist völlig verschieden; inactive racemische Gemische sind nicht herzustellen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 296—327.



Eben so wenig können die Basen oder ihre Derivate in einander übergeführt werden. Formulirt man Menthon als Keto-hexahydro-*p*-cymol, so sind in demselben zwei asymmetrische Kohlenstoffatome (diejenigen, die die Seitenkette gebunden haben) enthalten. Zu diesen kommt durch Umwandlung der Ketone in die Amidogruppe ein drittes. Es ist also die gleichzeitige Bildung mehrerer activer Modificationen möglich, die in der Intensität (beziehungsweise auch der Richtung) ihrer Drehung von einander abweichen müssen und sich nicht wie Bild und Spiegelbild verhalten können. Die beiden Basen differiren jedoch nicht nur in ihrem optischen Verhalten, sondern ihre Derivate zeigen charakteristische Unterschiede in Bezug auf Löslichkeit, Schmelzpunkte u. s. w. Durch Einführung von Radicalen in die Amidogruppe hergestellte Abkömmlinge des Links-Menthylamins sind fast ausnahmslos löslicher und haben einen niederen Schmelzpunkt, als die Abkömmlinge des Rechts-Menthylamins. Typisch sind auch die Chlorhydrate der Basen. Links-Menthylaminchlorhydrat ist in Aether unlöslich und schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur. Rechts-Menthylaminchlorhydrat dagegen ist in Aether leicht löslich und schmilzt bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur. Verbindungen. Links-Menthylamin wird durch Reduction von Links-Menthonoxim (Schmelzp. 59°) mit metallischem Natrium in absolut alkoholischer Lösung erhalten. Siedep. 205°, spezifisches Drehvermögen  $[\alpha]_D = -38,07$ . Rechts-Menthylamin Siedep. 232°, spezifisches Drehvermögen  $[\alpha]_D = -14,71$ . Erhitzt man ein Gemenge von Menthon und Ammoniumformiat auf 190° bis 200°, so entsteht ein Gemisch von Rechts- und Links-Menthylamin. Aus Aether scheidet sich die schwer lösliche Rechtsverbindung in schönen Krystallen aus.

Zusammenstellung der Links- und Rechts-Menthylaminderivate.

	Links-Menthylamin	Rechts-Menthylamin
Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$	Schmelzp. über 280°, unlöslich in Aether	Schmelzp. 189°, löslich in Aether
Bromhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HBr$	zersetzt sich oberhalb 200°	schmilzt bei 224° unter Zersetzung
Jodhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HI$	zersetzt sich oberhalb 200°	schmilzt bei 270° unter Zersetzung
Formylverbindung, $C_{10}H_{19}NHCOH$	Schmelzp. 101 bis 102°, in Aether u. Ligroin leicht löslich	Schmelzp. 117 bis 118°, in Aether u. Ligroin schwer löslich

	Links-Menthylamin	Rechts-Menthylamin
Acetylverbindung, $C_{10}H_{18}NHCOC_2H_5$	Schmelzp. 145°	Schmelzp. 168°
Propionylverbindung, $C_{10}H_{18}NHCOC_3H_7$	Schmelzp. 89°, leicht löslich in Essigäther	Schmelzp. 151°, schwer löslich in Essigäther
Butyrylverbindung, $C_{10}H_{18}NHCOC_4H_9$	Schmelzp. 80°, in Li- groin leicht löslich	Schmelzp. 106°, in Li- groin unlöslich
Benzylidenverbindung, $C_{10}H_{18}N=CHC_6H_5$	Schmelzp. 69 bis 70°	Schmelzp. 42 bis 43°
o-Oxybenzylidenverbindung, $C_{10}H_{18}N:CHC_6H_5 \cdot OH$	Schmelzp. 56 bis 57°	Schmelzp. 96 bis 97°
Allylsulfoharnstoff, $CS \begin{smallmatrix} NHC_3H_7 \\ NHC_{10}H_{19} \end{smallmatrix}$	flüssig	Schmelzp. 110°
Phenylsulfoharnstoff, $CS \begin{smallmatrix} NHC_6H_5 \\ NHC_{10}H_{19} \end{smallmatrix}$	Schmelzp. 135°, leicht löslich in Methyl- alkohol	Schmelzp. 178 bis 179°, schwer löslich in Methylalkohol

II. Mitbearbeitet von Arthur Binz. Ueber das optische Drehungsvermögen einiger Verbindungen der Fenchylamin- und Menthylaminreihe. Beim Uebergang von Rechts-Fenchon, beziehungsweise Fenchonoxim in das *Fenchylamin* findet ein Drehungswechsel statt. Die Drehungsrichtung des Fenchylamins bleibt dieselbe bei der Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch ein Säureradical. Das Molekulardrehungsvermögen der so erhaltenen Verbindungen wächst proportional dem Molekulargewicht, eine gesetzmäßige Regelmäßigkeit ist jedoch nicht zu erkennen. Werden beide Wasserstoffatome der Amidogruppe durch ein zweiwerthiges Kohlenstoffradical ersetzt, so schlägt die Drehungsrichtung in das Gegentheil um. Die ortsisomeren Verbindungen ferner drehen verschieden stark. Das Molekulargewicht der eingeführten Gruppen allein also ist es nicht, das die Intensität der Drehung beeinflusst. Das methylierte o-Oxybenzylidenfenchylamin dreht schwächer, die p-Verbindung stärker als die freie Oxyverbindung. Wie ferner aus den Untersuchungen der Menthylaminderivate ersichtlich, ist das Lösungsmittel von wesentlichem Einfluss auf die Stärke der Ablenkung der gelösten Stoffe. Zu beachten ist weiter die annähernde Regelmäßigkeit in den Differenzen der specifischen Drehungsvermögen zweier analoger Verbindungen des Links- und Rechts-Menthylamins.

Bru.

O. Wallach. Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele<sup>1)</sup>. (26. Abhandlung.) — Eine Anzahl von Terpenen und Terpenderivaten läßt sich vom Hexahydro-p-cymol ableiten. Zur Bezeichnung der Stellung des Sauerstoffs beziehungsweise anderer Bestandtheile oder der Acetylverbindungen in diesen Substanzen erhält das Kohlenstoffatom des cyclischen Systems, das die Methylgruppe trägt, die Zahl 1. Die Benennung der anderen erfolgt im Sinne der Bewegung des Uhrzeigers. Ausserdem werden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ketone unterschieden, je nachdem die Ketongruppe dem Methyl- oder Isopropyl benachbart ist. I. *Ketodihydro-p-cymole* (Carvon),  $C_{10}H_{14}O$ . Für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ketone dieser Reihe hat man je drei durch die Lage der doppelten Bindung sich unterscheidende Isomeren anzunehmen. Von den  $\alpha$ -Ketonen ist nur das  $\alpha$ -Keto- $\Delta$ -3-5-dihydro-p-cymol bekannt (gewöhnliches Carvon resp. Carvol), und zwar entsprechend dem asymmetrischen Kohlenstoffatom in seiner d-, l- und i-Form. Die durch Reduction dieser Ketone zu erwartenden Alkohole sind bis jetzt unbekannt. II. *Ketotetrahydro-p-cymole* (*Dihydrocarvone*),  $C_{10}H_{16}O$ . Es sind vier  $\alpha$ - und vier  $\beta$ -Verbindungen und zwar jede in optisch activen Modificationen, also mindestens 24 denkbar. Der erste Repräsentant dieser Verbindungen ist vom Verfasser kürzlich beschrieben. (Die Beschreibung eines neuen Isomeren folgt unten.) III. *Ketohexahydro-p-cymole*,  $C_{10}H_{18}O$ , sind nur zwei isomere, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung des Sauerstoffatoms, denkbar. Die  $\alpha$ -Verbindung ist von Bayer (Ber. 26, 820) jüngst gewonnen. Die  $\beta$ -Verbindung ist das Menthon (in geometrischen Isomeren). IV. Durch gleichzeitigen Ersatz von Wasserstoff an mehreren Kohlenstoffatomen durch OH oder O compliciren sich die Verhältnisse. Zu beachten ist ausserdem, daß bei Einführung mehrerer Hydroxylgruppen unter Wasseraustritt Anhydride entstehen können. Hierher gehört das *Terpin*,  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ , dessen Anhydrid das *Cinnol*,  $C_{10}H_{16}O$ , ist, ferner das ungesättigte Oxyd, das *Pinol*,  $C_{10}H_{16}O$ . Spaltungsproducte des *Trioxyhexahydro-p-cymols*: Bei der Oxydation des Terpeneols,  $C_{10}H_{18}O$ , entsteht das *Trioxyhexahydro-p-cymol*,  $C_{10}H_{20}O_3$  (Schmelzp. 121 bis 122°). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure geht dasselbe in Cymol,  $C_{10}H_{14}$ , und in eine bei 231 bis 233° siedende Verbindung,  $C_{10}H_{16}O$ , über; letztere ist wahrscheinlich ein  $\Delta$ -1-4-Oxy-dihydrocymol, das durch Wasseraustritt aus  $C_{10}H_{20}O_3$  entstanden ist. Gegen die Annahme, daß dieser Körper als ein Alkohol  $C_{10}H_{15}OH$  zu

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 105—154.

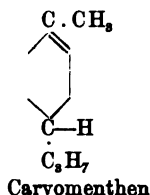
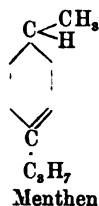
betrachten ist, spricht der Umstand, daß derselbe durch die Oxydation nicht wesentlich verändert wird, ferner daß er mit Hydroxylamin ein Oxim,  $C_{10}H_{17}NO$  (Schmelzp. 90 bis 92°), giebt, das sich mit einem weiteren Molekül  $NH_2OH$  zu einem Körper  $C_{10}H_{20}N_2O_2$  (Schmelzp. 162 bis 163°) verbindet.  $C_{10}H_{16}O$  ist demnach als Keton anzusehen. Bei dem Versuche, aus Terpeneoldibromid ( $C_{10}H_{17}Br_2OH$ ) durch Silberoxyd das Trioxyhexahydrocymol zu bereiten, wurde statt dessen *Pinolhydrat*,  $C_{10}H_{18}O_3$ , und Pinol,  $C_{10}H_{16}O$ , erhalten. Den Zusammenhang dieser beiden Verbindungen mit dem Trioxyhexahydrocymol ergab folgende Beobachtung. Es läßt sich die bei der Oxydation des Trioxyhexahydrocymols mit Chromsäure quantitativ entstehende Verbindung  $C_{10}H_{16}O_3$  (Schmelzp. 62 bis 63°) durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung glatt in *Terpenylsäure*,  $C_8H_{12}O_4 + H_2O$  (Schmelzp. 57°, ohne Wasser 90°), überführen. Letztere Säure kann aber auch andererseits (Ann. 259, 310 u. 319) reichlich aus Pinolhydrat und aus dem Pinolglycol erhalten werden. — *Derivate des Terpeneols*: *Terpeneolnitrosochlorid*,  $C_{10}H_{18}ONOC$ l (wollige Nadeln aus Methylalkohol), giebt ein *Piperidid*,  $C_{10}H_{17}OHNONC_5H_{10}$  (Schmelzp. 159 bis 160°), und ein *Anilid*,  $C_{10}H_{17}OHNONHC_6H_5$  (Schmelzp. 155 bis 156°). Das erwähnte Dihydrocarvon,  $C_{10}H_{16}O$ , vom Siedep. 231 bis 232°, wird in alkoholischer Lösung durch metallisches Natrium reducirt zu *Oxyhexahydro - p - cymol*,  $C_{10}H_{19}OH$  (Siedep. 220°, spec. Gew. 0,904 bei 20°, Brechungsconstante 1,4636). Dieser Alkohol wird durch Chromsäure zu *α-Ketohexahydro - p - cymol*,  $C_{10}H_{18}O$  (Siedep. 220 bis 221°, spec. Gew. 0,904 bei 20°; Oel), oxydirt. Das *Oxim* (Schmelzp. 105°) läßt sich mit Phosphorpentachlorid umlagern in das *α-Isooxim* (Schmelzp. 51 bis 52°), das sich, auf 100 bis 110° erhitzt, in das *β-Isooxim* verwandelt (Schmelzp. 104°). Die beiden letzten Oxime sind gegen verdünnte heiße Schwefelsäure beständig, während das ursprüngliche das Keton regenerirt. Reducirt man das bei 105° schmelzende Oxim mit Natrium in alkoholischer Lösung, so entsteht das *i-Amido-2-hexahydrocymol*,  $C_{10}H_{19}NH_2$  (Siedep. 211 bis 212°). Chlorhydrat: Schmelzp. 221 bis 222°. Die Formylverbindung schmilzt bei 61 bis 62°, die *Acetylverbindung* bei 124 bis 125°, der *Phenylsulfoharnstoff*,  $C_{14}H_{20}N_2S$ , bei 117°, der *Harnstoff*,  $C_{11}H_{22}O$ , bei 193 bis 194°. Aus *Pinylamin* und Natriumnitrit entsteht ein Alkohol  $C_{10}H_{16}O$  (Siedep. 215 bis 218°; Oel; spec. Gew. 0,978 bei 22°). Das aus demselben durch Oxydation gewonnene Keton gab ein dem Carvoxim isomeres Oxim (Schmelzp. 98°). Der Alkohol ist also ein secundärer. Eine neue Verbindung

der Zusammensetzung  $C_{10}H_{18}O$  (Siedep. 196 bis 199°), vermuthlich ein ungesättigtes Oxyd, wurde bei der Spaltung des Oxydationsproductes des Dihydrocarveols durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Cymol entstand nicht. *Bru.*

O. Wallach. Zur Kenntniß der Terpene und der ätherischen Oele. Ueber das Verhalten der Oxime cyklischer Ketone<sup>1)</sup> (27. Abhandlung.) — Campheroxim und Fenchonoxim geben mit verdünnten Mineralsäuren nicht die Ketone zurück, sondern gehen unter Wasserabspaltung in Nitrile über. Verfasser nimmt in diesen Nitrilen noch eine ringförmige Verknüpfung der Kohlenstoffatome, ferner eine Aethylenbindung an, während die Muttersubstanzen gesättigt sind. Aehnliche Reaction zeigen noch andere cyclische Ketonoxime. Menthonoxim (Schmelzp. 59°) in Chloroformlösung reagirt mit Phosphorpentachlorid lebhaft unter Austritt von Salzsäure und giebt nach dem Schütteln mit Wasser *Iso-l-menthonoxim* (Schmelzp. 119 bis 120°, Siedep. 295°, spezifisches Drehungsvermögen =  $-52,25^\circ$ ). *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_{18}NOH \cdot HCl$  (Schmelzp. 91 bis 93°). Mit Phosphorpenoxyd dagegen reagirt das Menthonoxim bei etwa 70° heftig unter Wasseraustritt und Bildung des *Nitrils*,  $C_{10}H_{17}CN$  (Siedep. 220 bis 222°, wasserklares Oel, spec. Gew. 0,8655 bei 21°, Brechungsconstante 1,45609). Dies Nitril ist ungesättigt und giebt mit Natrium reducirt ein Basengemisch. Das Hauptproduct siedet bei 210 bis 215° und ist völlig verschieden vom Menthylamin. *Thujonoxim* (Schmelzp. 54 bis 55°) giebt mit Phosphorpentachlorid ein Isomeres (Schmelzp. 90°), mit Phosphorsäureanhydrid dagegen entsteht das Nitril, das ähnlich wie Fenchonitril riecht. *Pulegonoxim*,  $C_{10}H_{17}O$  (Schmelzp. 118 bis 119°). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird sofort Pulegon regenerirt. Mit metallischem Natrium reducirt, giebt das Oxim eine Base, die sehr wahrscheinlich Links-Menthylamin ist. *Bru.*

Adolph Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe<sup>2)</sup> — Verfasser spricht die Ansicht aus, daß man zur Feststellung der Constitution derjenigen Terpene, die sich vom Hexahydrocymol ableiten, zuerst Monosubstitutionsproducte desselben studiren müsse. Früher ist vom Verfasser (Ber. 26, 820) ein neuer secundärer Alkohol beschrieben, jetzt hat derselbe zwei neue tertiäre hergestellt und zwar diejenigen, die die Hydroxylgruppe im Kern haben. Letztere sind aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Menthen und Carvomenthen erhalten worden:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 154—161. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2267—2271.

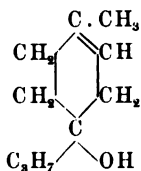


Dieselben addiren Halogenwasserstoff so, daß das Halogen an das tertiäre Kohlenstoffatom zu stehen kommt. Mit Silberacetat behandelt, entstehen aus den Halogenproducten die Acetylverbindungen der entsprechenden Alkohole. *Tertiäres Menthol* siedet bei 20 mm Druck bei 97 bis 101°, *tertiäres Carvomenthol* bei 17 mm bei 96 bis 100°. Werden die den Alkoholen entsprechenden Jodide in ätherischer Lösung mit Silbercyanat behandelt und wird das entstehende Oel mit Aetzkali verseift, so entstehen neben Kohlenwasserstoffen und Alkoholen die entsprechenden wohlcharakterisirten Basen, *tertiäres Menthylamin* und *Carvomenthylamin*. *Derivate des Menthylamins*: Chlorhydrat: Schmelzp. 205°; Chlorplatinat: glänzende Blättchen aus Alkohol, Zersetzungspunkt 235°. Das Goldsalz ist ein Oel. Der Phenylsulfoharnstoff schmilzt bei 118 bis 119°, die Benzoylverbindung bei 154,5°. *Carvomenthylamin*derivate: Das Chlorhydrat bildet einen allmählich krystallisirenden Syrup, das Chlorplatinat krystallisiert in Warzen, das Goldsalz in großen, schimmernden Blättchen, der Phenylharnstoff in Prismen, die bei 128° schmelzen, die Benzoylverbindung in Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 110° liegt. *Bru.*

Adolph Baeyer. Ortsbestimmungen in der Terpenreihe<sup>1)</sup>. — In der ersten Abhandlung über Ortsbestimmungen in der Terpenreihe beschreibt Verfasser ein Menthol, das Wallach seitdem dargestellt hat. Wallach's Menthol zersetzte sich nicht, das des Verfassers im geringen Mafse bei der Destillation. Verfasser schreibt diesen Umstand geringen Verunreinigungen seines Productes zu. Da vom Verfasser alle vier möglichen Alkohole beschrieben sind, die sich vom Hexahydrocymol ableiten, und deren Hydroxyl sich im Kern befindet, so ist hiermit die Möglichkeit gegeben, die Stellung der Hydroxylgruppe in einen ungesättigten Alkohol durch Ueberführung in einen gesättigten zu bestimmen. Als Material zur Prüfung der Methode diente das von Schimmel u. Co. hergestellte krystallisirte Terpeneol, dem Wallach die Formel giebt

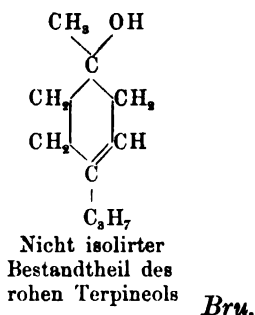
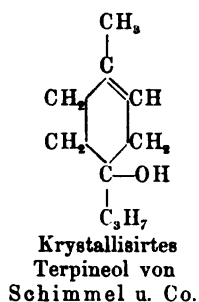
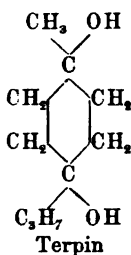
<sup>1)</sup> Ber. 26, 2558—2565.





(Ann. 277, 105). Die Reduction dieses Terpeneols geschieht durch Jodwasserstoff und Zinkstaub. Der *Methyläther* des *Terpeneols* (Siedep. 212° corr.) wird mit mäßig concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,7) unter Eiskühlung geschüttelt. Das Jodhydrat wird mit Bisulfit- und Bicarbonatlösung gewaschen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und mit der zehnfachen Menge Eisessig versetzt. Darauf wird Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf. Nach der Entjodung wird Natronlauge zugesetzt und im Dampfstrom destillirt. Bei dieser Behandlung entstehen drei Producte: 1. Wird durch Jodwasserstoffabspaltung Terpeneol regenerirt, das durch Kaliumpermanganat entfernt werden kann. 2. Wird Jod durch Wasserstoff ersetzt; es entsteht *Menthol-methyläther*. 3. Wird Jod durch die  $\text{OCOCH}_3$ -Gruppe ersetzt; es entsteht das Acetat des *Monomethylterpins*, das durch Destillation über Natriumkali zurückgehalten wird. Der Menthol-methyläther siedet bei 210°, riecht wie Terpeneolmethyläther nach Cymol. Das Dihydroterpeneol ist identisch mit dem tertiären Menthol, das aus dem Jodhydrat des Menthons entsteht. Denn wenn man den Dihydroterpeneolmethyläther in das Bromid verwandelt und mit Chinolin destillirt, so resultirt Menthon (Siedep. 167,5°). Ferner entsteht aus dem Jodid des Aethers mit Silbercyanat in der Kälte und Kochen mit Natronlauge das Menthylamin, das identisch ist mit dem aus dem Jodhydrat des Menthens gewonnenen Menthylamin. Das Terpeneol hat also die Hydroxylgruppe an derselben Stelle wie das tertiäre Menthol. — *Untersuchung des rohen Terpeneols*. Das rohe Terpeneol, das einen krystallisirten und einen nicht krystallisirten Antheil enthält, giebt Kohlenwasserstoffe von schwankendem Siedepunkt, z. B. 169 bis 170° und 172 bis 173°. Wenn die Bestandtheile des Terpeneols sich nur durch geometrische Isomerie oder durch verschiedene Lage der doppelten Bindung unterscheiden, müßten sie dasselbe Menthon vom Siedep. 167,5° liefern. Da dies nicht der Fall ist, muß im Terpeneol ein Bestandtheil sein, der bei der tertiären Natur desselben Hydroxyl entweder in der tertiären Carvomentholstellung oder an dem mittleren Kohlenstoffatom der Isopropyl-

gruppe trägt. Letzteres ist unmöglich, da sonst im Terpin, aus dem die beiden Terpene durch Wasserabspaltung entstehen, die beiden Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen müßten. Das Terpindibromid wird sehr langsam beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub angegriffen unter Bildung von Reductionsproducten, Bromwasserstoffabspaltung und Acetatbildung. Solche Dibromide dagegen, wie Pinacondibromid, die die beiden Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen haben, geben mit Eisessig und Zinkstaub die beiden Bromatome unter Erwärmen und Bildung einer doppelten Bindung sofort ab. Das Terpin muß also die zweite Hydroxylgruppe in der Carvomenthenstellung haben, und im rohen Terpeneol muß ein ungesättigtes Carvomenthol enthalten sein. Den drei Substanzen kämen demnach in Uebereinstimmung mit Wallach folgende Formeln zu:



*Bru.*

A. Stschukareff. Ueber die Werthigkeit des rechten Terpens aus dem russischen Terpentinöl<sup>1)</sup>. — Wallach (JB. f. 1891, S. 763) ist der Ansicht, daß Pinene nur 2 At. Brom addiren können. Tilden (Chem. Soc. J. 88, 882) dagegen fand, daß Pinen ebenso wie Limonen vierwerthig sei; er bestimmte jedoch nur die Quantität des verbrauchten Broms, ohne zu berücksichtigen, wie dies Brom reagirte. Verfasser gelangt nach seinen Untersuchungen zu dem Schlusse, daß bei Zuführung des Broms bis zur Entfärbung nur 1 Mol. Brom mit Pinen reagirt. Wenn dagegen überschüssiges Brom vorhanden ist, so treten zwei Brommoleküle in Reaction, wie schon Tilden beobachtet hat. In beiden Fällen scheidet sich Bromwasserstoffsäure aus; die Quantität derselben ist jedoch viel geringer als ein Molekül. Die Reaction kann also nicht so gehen, daß mit dem zweiten Molekül Brom

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 47, 191—196.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.



Bromwasserstoff abgespalten wird. Hieraus schließt Verfasser, daß das Rechts-Terpen aus dem russischen Terpentiniöl als ein vierwerthiger Kohlenwasserstoff sich mit 2 Mol. Brom zu verbinden fähig ist. Das entstehende Bromid ist sehr unbeständig und spaltet sofort einen Theil des Broms als Bromwasserstoff ab.

*Bru.*

J. H. Long. Einige Versuche über amerikanisches Terpentiniöl. II <sup>1)</sup>. — J. H. Long fand im Verfolg seiner <sup>2)</sup> Untersuchungen über *amerikanisches Terpentiniöl*, daß frische Proben von unverfälschtem amerikanischem Terpentiniöl ein Drehungsvermögen von  $-34,828$  bis  $+29,581$  zeigen. Die meisten Proben waren aus Producten verschiedener Pinusarten gemischt, die Hauptmenge stammte von *Pinus australis*, die Proben mit stark negativem Drehungsvermögen von *Pinus palustris*. Die ersten Fractionen zeigen stets ein höheres positives oder negatives Drehungsvermögen als die späteren. In einem Falle zeigte die erste von zwölf Fractionen  $[\alpha]_D = +50,35^\circ$  und die folgenden immer niedrigere Drehungsvermögen, die elfte  $[\alpha]_D = +13,68^\circ$  und die zwölfte  $[\alpha]_D = -13,20^\circ$ . Der Einfluß des Lichtes auf ungetrocknete, demselben 50 Tage mit wenig Luft in verschlossenen Flaschen ausgesetzte Proben bewirkte eine Erhöhung des Drehungsvermögens, in einem Falle von  $16,15$  auf  $17,08^\circ$ . Daß die Bildung von *Sobrerol* die Erhöhung des Drehungsvermögens bewirkte, ist unwahrscheinlich, da nur wenig Luft zugegen war. Durchleiten von trockener Luft von  $20^\circ$  erhöhte das Drehungsvermögen des amerikanischen Terpentiniöls nur unbedeutend; längeres Durchleiten von Luft von  $90^\circ$  brachte eine erhebliche Erhöhung, in einem Versuche bei 55stündigem Durchleiten von  $9,792$  auf  $13,557^\circ$  hervor. Die Einwirkung von Natrium bei höherer Temperatur unter Ausschluss von Luft ergab keine Veränderung der Drehung der Destillate. Das *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ , eines Terpentiniöls von  $[\alpha]_D = +15,607^\circ$  zeigte in einer Lösung von 95 proc. Alkohol das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +6,733^\circ$ , und war dasselbe in verschiedenen, durch fractionirte Krystallisation getrennten Proben constant. Die Molekulardrehung des Terpentiniöls ist fast doppelt so groß, als die des Chlorhydrats.

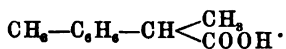
*Wt.*

L. Bouveault. Flüssiges Isomeres des Hydrocamphens <sup>3)</sup>. — L. Bouveault erhielt durch Behandeln von flüssigem Terpenhydrochlorid (künstlichem Campher) mit Natrium in der Wärme

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 835; Amer. Chem. J. 7, 99—108. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 6, 1—9. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 116, 1067—1070.

eine bei 148 bis 149° siedende, farblose Flüssigkeit von der Formel  $C_{10}H_{18}$ , welches sich als isomer mit dem bei 157 bis 158° siedenden Hydrocamphen erwies und von ihm vorläufig *Hydropinen* genannt wurde.

A. Etard. Sur les aldéhydes des terpènes<sup>1)</sup>. Das verwendete Camphen wurde hergestellt durch 24stündiges Digeriren des festen Pinenchlorhydrates mit überschüssiger Bleiglätte bei 110°. Man erhält so ein bei 45° schmelzendes und bei 156° siedendes Product, welches polarisirtes Licht nicht ablenkt. In Schwefelkohlenstofflösung vereinigt sich dieses Camphen mit 2 Mol. Chromylchlorid zu einer Verbindung  $C_{10}H_{16}.2CrO_2Cl_2$ . Diese wird in der drei- bis vierfachen Menge Wasser aufgenommen und dem Gemenge Schwefelkohlenstoff oder Aether zugesetzt. Die sich bildenden harzigen Substanzen enthalten hauptsächlich Chromcamphenate. Der *Aldehyd* ( $C_{10}H_{14}O$ ) wird durch Natriumbisulfit abgeschieden. Er ist fest (Schmelzp. 67°, Siedep. 220°), sieht aus wie Campher und rotirt auf Wasser. Silberlösung wird reducirt, an der Luft tritt allmähliche Oxydation zu einer Säure  $C_{10}H_{14}O_2$  ein. Diese schmilzt bei 65°, siedet bei 263 bis 264°, ist löslich in heißem Wasser. Ihre Mg-, Ba-, Ca-Salze sind löslich, ihre Pb-, Zn-, Cd-, Ag-Salze weiße Niederschläge. Sie ist ein Derivat der Propionsäure und es kommt ihr folgende Formel zu:



Chromylchlorid liefert sonst hauptsächlich Ketone. Andere Oxydationsmittel bilden aus Camphen Campher (Berthelot). Die Darstellung des Aldehydes des Pinens entspricht der des *Aldehyd-camphens*. Dieser ist flüssig und weniger leicht zu reinigen; linksdrehend, reagirt mit Phenylhydrazin und Fuchsinlösung. L. H.

Bouchardat et Oliviero. Action de l'acide acétique et de l'acide formique sur le térébenthène<sup>2)</sup>. — Verfasser untersuchten, in Fortsetzung der Arbeiten von Bouchardat und Lafont: „Ueber die Einwirkung von concentrirter Essigsäure auf Terpentinöl“, den Einfluss, den wachsende Wassermengen auf Gemische von Essigsäure und Terpentinöl ausüben. Es wurde festgestellt, daß im Allgemeinen die gleichen Verbindungen erhalten werden. Nur Borneol und Isoborneol konnten nicht nachgewiesen werden. Sämmtliche Verbindungen entstehen nach Zusatz von Wasser bedeutend langsamer. — Ameisensäure wirkt bei

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 434—436. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 257—259.

Gegenwart von Wasser viel heftiger auf Terpentinöl ein. Es bildet sich eine größere Menge Terpin, das nach Einwirkung von Essigsäure nur in sehr geringer Menge nachgewiesen wurde. *Mt.*

W. A. Tilden und M. O. Forster<sup>1)</sup> berichteten über die *Vereinigung von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure und anderen Nitroverbindungen*. Sie erhielten durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Pinen das schon von Lextreit<sup>2)</sup> beschriebene *Pikrat*,  $C_{10}H_{16} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , in durchsichtigen, strohgelben, bei 133° schmelzenden Tafeln, welche sich am Sonnenlicht tiefroth färben. Dasselbe ist leicht löslich in kaltem Aether und in siedendem Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen wird es unter Bildung von Camphen zersetzt. Beim Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak entsteht Pikramid und beim Erhitzen desselben mit Pyridin erhält man Camphen resp. Borneol. Durch alkoholische Kalilauge wird das Pikrat in das *Kaliumsalz*,  $C_{10}H_{16} \cdot H_6H_2(NO_2)_3OK$ , übergeführt, welches platte, rothe Nadeln mit Bronzeglantz bildet und beim Erhitzen bis auf 150° sich unter Bildung von Camphen und etwas Borneol zersetzt. Ein diesem Kaliumsalz correspondirendes Natrium- oder Baryumsalz zu erhalten, gelang nicht. Eine Reihe weiterer Versuche ergab, daß das Pinen nicht mit m-Dinitrobenzol, m-Nitrophenol, p-Nitrophenol, m-Dinitrophenol, Picrylchlorid, Pikraminsäure, pikrinsaurem Kalium, Trinitro-m-xylol und Tribromphenol reagirt, und ferner, daß Pikrinsäure nicht auf Limonen, Dipenten und Camphen einwirkt. Schliesslich machen die Verfasser noch darauf aufmerksam, daß Naphtalin und aromatische Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen sich mit Benzolderivaten verbinden, wenn dieselben folgende Elemente enthalten: 1. Drei Nitrogruppen allein oder in Verbindung mit Hydroxyl, Chlor, Amid oder nicht mehr als einer Alkylgruppe. So verbindet sich Naphtalin mit Trinitrobenzol und Trinitrotoluol, aber nicht mit Trinitroxylol. 2. Zwei Nitrogruppen allein oder in Verbindung mit Hydroxyl oder Chlor oder in dem Thiophenring; dagegen wird der Einfluss der beiden Nitrogruppen sogar in Gegenwart der Hydroxylgruppe durch die Gegenwart der Amidgruppe, wie z. B. bei der Pikraminsäure, aufgehoben. 3. Die Stellung der Nitro- oder anderen Gruppen scheint, wenigstens was das Naphtalin anlangt, nicht von Einfluss zu sein, dagegen aber bei anderen Kohlenwasserstoffen das Resultat zu beeinflussen. So verbindet sich Phenanthren mit Pikrinsäure.

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1388. — <sup>2)</sup> JB. f. 1886, S. 612 ff.; Compt. rend. 102, 555.

aber nicht mit  $\beta$ -Trinitrophenol, und Dinitrochlorbenzol verbindet sich zwar mit Naphtalin und Phenanthren, aber nicht mit Anthracen. Hiernach scheint sich eine Verbindung eines Kohlenwasserstoffs mit einer Nitroverbindung nur in dem Falle zu bilden, wenn die Nitroverbindung mindestens zwei Nitrogruppen enthält.

Wt.

W. A. Tilden and S. Williamson. The Hydrocarbons Derived from Dipentene Dihydrochloride<sup>1)</sup>. Das aus dem Rechts- und Links-Terpentin durch Einwirkung von feuchtem Chlorwasserstoff entstehende Dihydrochlorid,  $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$ , ist identisch mit dem aus *Rechts-* oder *Links-Citren* oder aus dem inactiven *Dipenten* gebildeten Dihydrochlorid. Es wurde bisher angenommen, daß der durch Abspaltung der Elemente des Chlorwasserstoffs daraus entstehende Kohlenwasserstoff wesentlich aus reinem Dipenten bestehe, doch erfordern die bei der Oxydation dieses Körpers entstehenden Producte (JB. f. 1888, S. 898) eine neue Untersuchung desselben. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern Rechts- und Links-Limonen und reines Dipenten weder Toluyll- noch Terephtalsäure. Das beim Erhitzen von Dipentendihydrochlorid mit Anilin erhaltene Product ist ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, dessen Hauptbestandtheil vielleicht Dipenten ist, das aber daneben noch große Mengen Cymol, Terpinen, Terpinolen und etwa 2,5 Proc. eines bei 155° siedenden Kohlenwasserstoffs der Methanreihe enthält. Die bei den früheren Versuchen erhaltene Toluylsäure rührt demnach nicht vom Dipenten her, sondern aus dem Cymol und zum Theil aus dem Terpinen, da letzteres bei der Oxydation mit Salpetersäure eine geringe Menge Toluylsäure bildet.

Bru.

J. E. Marsh and J. A. Gardner. Researches on the Terpenes. III. The Action of Phosphoric Pentachloride on Camphene<sup>2)</sup>. — Phosphorpentachlorid und Camphen wirken in der Kälte so auf einander ein, daß ein Gemisch von *Camphenchlorhydrat* und einem Chlorphosphorsäurederivat der Formel  $C_{10}H_{15}PCl_4$  entsteht. Durch Wasser geht das letzte über in zwei isomere Säuren  $C_{10}H_{15}PO_3H_2$ , in  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Camphenphosphonsäure*. Dieselben sind durch Natriumcarbonatlösung zu trennen.  $\alpha$ -Säure aus Alkohol:  $2C_{10}H_{15}PO_3H_2 + H_2O$ ; unlöslich in Aether, leicht löslich in Chloroform, verliert bei 100° Wasser. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 184°. Das Baryumsalz dieser einbasischen Säure ist fast unlöslich.  $\beta$ -Camphenphosphonsäure aus Alkohol

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 80. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 298.

krystallisirt hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}PO_3H_2$ . Dieselbe verliert bei mehrstündigem Erwärmen auf  $100^\circ$  kein Wasser, ist leicht löslich in Aether, unlöslich in Chloroform; Schmelzp.  $170^\circ$ , einbasisch. Die Camphenphosphonsäure hat das spezifische Drehvermögen  $[\alpha]_D = -60^\circ$ , die  $\beta$ -Säure  $[\alpha]_D = -71^\circ$ . Erwärmt man das Gemisch von Phosphorpentachlorid und Camphen, so entsteht die Verbindung  $C_{10}H_{14}PCl_3$ . Diese giebt mit Natriumcarbonat ein Natriumsalz,  $C_{10}H_{14}ClPO_2NaH + 5H_2O$ , das Baryumsalz ist in Wasser löslich und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser. Die Säure ist ein Oel. Durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung wird sie in *Chlorcamphenphosphonsäure*,  $C_{14}H_{14}ClPO_3H_2$ , umgewandelt; sie zersetzt sich bei  $178^\circ$ . Wird Camphen mit einem größeren Ueberschuss von Phosphorpentachlorid erhitzt und hydrolysirt, so entsteht neben der *Chlorcamphensäure* eine isomere Säure. Die Natriumsalze all dieser Phosphonsäuren geben beim Behandeln mit Brom Natriumphosphat und bromhaltige Camphenderivate. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert Chlorcamphenphosphonsäure Camphoysäure, beim Schmelzen mit Pottasche eine kleine Menge flüchtiger Substanz.

*Bru.*

Ph. Barbier<sup>1)</sup> berichtete über das Licaren. Wie er<sup>2)</sup> schon früher kurz mitgetheilt, verliert das Licareol als primärer ungesättigter Alkohol unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid bei  $150^\circ$  Wasser und geht dabei in einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C_{10}H_{16}$  über, welchen er als *Licaren* bezeichnet. Das Licaren ist eine sehr bewegliche, unter gewöhnlichem Druck zwischen  $176$  und  $178^\circ$  siedende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, deren Dichte bei  $0^\circ$   $0,8445$  beträgt. Es ist optisch activ und zwar rechtsdrehend; sein Drehungsvermögen beträgt bei  $20,2^\circ$   $[\alpha]_D = +7^\circ 51'$ . Beim Behandeln mit Brom geht das Licaren in ein Gemisch eines festen und eines flüssigen *Tetrabromids* über; das feste Tetrabromid schmilzt bei  $103$  bis  $104^\circ$ . Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Licaren Terpenylsäure und Essigsäure. Beim Sättigen einer essigsauren Lösung von Licaren mit trockenem Salzsäuregas und ebenso beim directen Behandeln von Licareol mit gasförmiger, trockener Salzsäure erhält man ein *Dichlorhydrat*,  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , welches optisch inactiv ist, unter  $39$  mm Druck bei  $155^\circ$  ungefähr siedet und eine Dichte von  $1,0446$  bei  $0^\circ$  besitzt. Beim Behandeln mit Nitrosylchlorid giebt das Licaren ein *Nitrosochlorid*,  $C_{10}H_{16}(-Cl, -NO)$ , welches

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 993. — <sup>2)</sup> Daselbst 114, 674.

beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge das bei 72° schmelzende Nitrosolimonen oder Carvoxim liefert. Hiernach ist das Licaren in die Reihe der Limonene einzureihen. *Wt.*

Adolf Jolles. Ueber Entfärbungsversuche an Bernsteinöl<sup>1)</sup>. — Das aus Bernsteinstückchen, die ihrer Kleinheit wegen nicht anderweitig verwendet werden, durch Destillation gewonnene Bernsteinöl ist syrupdick, schmutzig braun, widerlich riechend; es enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und etwas Schwefel. Systematische Entfärbungsversuche ergaben, daß verdünnte und concentrirte Mineralsäuren, sowie Alkalien die Entfärbung nicht bewirken, concentrirte Schwefelsäure, sowie concentrirte Salpetersäure bewirken tiefgehende Zersetzung. Auch Oxydationsmittel, sowie Thierkohle, Blutlaugensalzrückstände brachten die gewünschte Entfärbung nicht hervor. Wird Bernsteinöl für sich allein oder mit Wasserdampf destillirt, so erhält man ein hell gefärbtes Destillat, das nicht mehr unangenehm riecht und das durch Oxydationsmittel, wie Uebermangansäure, Chromsäure, gebleicht wird. In den höher siedenden Fractionen des Bernsteinöles ist ein keton- oder aldehydartiger Körper enthalten, der sowohl mit saurem schwefligsaurem Natrium, als auch mit Ammoniak eine krystallisirte Verbindung liefert. *Ld.*

### Aetherische Oele.

W. Kerp. Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Oele<sup>2)</sup>. — Der Aufsatz enthält Berichte über *ätherische Oele* des Handels, über diesbezügliche Patente, endlich über die auf dem Gebiete der ätherischen Oele ausgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen. *Ld.*

H. A. D. Jowett. The botany and chemistry of essential oils<sup>3)</sup>. — Ein Aufsatz, welcher kurz das Vorkommen und die chemische Constitution der ätherischen Oele, gemäß den neueren Untersuchungen, behandelt. *Ld.*

H. Hänsel. Mittheilungen über terpenfreie ätherische Oele<sup>4)</sup>. — Die *terpenfreien, ätherischen Oele* bieten bei der Anwendung mannigfache Vortheile gegenüber den terpenhaltigen, sie verleihen das kräftigste und feinste Aroma, sind löslich in Sprit und ihre Haltbarkeit ist größer, als die der gewöhnlichen ätherischen Oele. *Ld.*

<sup>1)</sup> Dingl. pol. J. 288, 22. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 1131. — <sup>3)</sup> Pharm. J. 53, 6–10. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, II, 533.

Marpmann. Untersuchung echter ätherischer Oele (sicilianischer Essenzen)<sup>1)</sup>. — Marpmann machte darauf aufmerksam, daß die *echten ätherischen Oele*, wie Citronenöl, Bergamottöl, Limettöl, Apfelsinenöl, Citronellöl, Pomeranzenöl in ihrem chemischen Gesamtverhalten eine große Uebereinstimmung mit verschiedenen Coniferenölen zeigen, so daß eine genaue Trennung von echten und gefälschten Oelen recht schwierig ist. Nach seinen Untersuchungen dürfte für ein echtes, unverfälschtes ätherisches Oel 1. das specifische Gewicht, 2. die Rotation, 3. der Brechungsindex und 4. das Verhalten gegen Jodkaliumkrystalle maßgebend sein. Da alle Terpene der Coniferen einen höheren Brechungscoefficienten haben, so läßt sich aus dem Brechungsindex am leichtesten eine Verfälschung der ätherischen Oele mit Terpentinöl nachweisen. Das Verhalten der verschiedenen ätherischen Oele gegen alkoholische Silberlösungen, gegen ätherische Ammoniaklösungen und gegen alkoholische Quecksilberchloridlösungen ergab keine sicheren Anhaltspunkte für ihre Reinheit oder Verfälschung. Wt.

Oliviero. Sur les carbures volatils de l'essence de valériane<sup>2)</sup>. — Der im *ätherischen Baldrianöl* enthaltene Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{32}$  besteht aus zwei Verbindungen, welche beide bei 157 bis 158° sieden, die eine ist ein linksdrehendes *Camphen*, die andere *Linksterebenten*, außerdem findet sich darin noch ein schwach linksdrehendes *Citren*. Ld.

E. Spizzichino. Das ätherische Oel von *Eucalyptus globulus*<sup>3)</sup>. — Aus dem *ätherischen Oele* von *Eucalyptus globulus* wurde durch fractionirte Destillation *Eucalyptol* dargestellt und dieses mit *m*-Nitrobenzaldehyd behandelt; das dabei entstehende *m*-Nitrophenoleucalyptolmethan ist ein gelbliches Pulver. Ld.

J. Bertram und H. Walbaum. Beitrag zur Kenntniss der Fichtennadelöle<sup>4)</sup>. — Unter dem Namen *Fichtennadelöl* kommen die ätherischen Oele der Nadeln und jungen Zapfen verschiedener Coniferen aus den Gattungen Pinus, Picea, Abies und Larix im Handel vor. Wegen mangelhafter Kenntniss der Bestandtheile dieser Oele war man bisher für die Unterscheidung derselben von den Terpentinen hauptsächlich auf den Geruchssinn angewiesen und es darf daher nicht Wunder nehmen, daß häufig Fichtennadelöle verkauft werden, welche nichts anderes sind, als Terpentinöl, dem durch Destillation über Coniferennadeln oder

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 466—467. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 117, 1096—1097. —

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 657. — <sup>4)</sup> Arch. Pharm. 231, 290—305.

durch geringen Zusatz echten Oeles Fichtennadelduft ertheilt wurde. Die Untersuchung von sieben verschiedenen Oelen von zweifelloser Abstammung und Reinheit ergab zunächst, daß der eigentliche Träger des sogenannten „Tannenduftes“ das *Bornylacetat* ist, welches fast alle Fichtennadelöle enthalten. Sämmtliche Resultate der durchgeführten Untersuchung sind aus der folgenden Tabelle zu entnehmen:

	Ab- stammung	Spec. Gew. bei 15°	Opt. Drehung 100 mm-Rohr	Bestandtheile
Edeltannenöl aus Nadeln	Abies pectinata	0,875	— 20° 40'	L-Pinen, l-Limonen, l-Bornylacetat, Sesquiterpen
Edeltannenöl aus jungen Zapfen	Abies pectinata	0,854	— 72°	L-Pinen und l-Limonen
Hemlocktannenöl (Spruce oil)	Abies canadensis	0,907	— 20° 54'	L-Pinen, l-Bornyl- acetat, Sesquiterpen
Fichtennadelöl	Picea vulgaris	0,888	— 21° 40'	L-Pinen, l-Phellandren, Dipenten, l-Bornyl- acetat, Sesquiterpen
Latschenkieferöl	Pinus pumilio	0,865	— 9°	L-Pinen, l-Phellandren, Silvestren, Bornyl- acetat, Sesquiterpen
Schwedisches Kiefernadelöl	Pinus silvestris	0,872	+ 10° 40'	R-Pinen, r-Silvestren (Bornylacetat ?)
Deutsches Kiefer- nadelöl	Pinus silvestris	0,886	+ 10°	R-Pinen, r-Silvestren (Dipenten ?), (Bornyl- acetat ?), Sesquiterpen

Es wurden auch einige *Ester* des *Borneols* dargestellt und untersucht.

*Ld.*

Alfred C. Chapman. The Essential Oil of Hops<sup>1)</sup>. — Durch Destillation von 80 kg Hopfen mit Wasserdampf wurden 140 ccm Oel erhalten. Nach 11 Monaten etwa wurde dasselbe gereinigt. Zwischen 256 bis 261° destillirten etwa 40 ccm Oel über. Dasselbe ist ein Sesquiterpen, da es nach Analyse und Dampfdichte die Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}$  hat. Die physikalischen Constanten sind folgende: Corrigirter Siedep. 261 bis 265°, Dichte bei 15° = 0,8987, bei 20° bezogen auf Wasser von 10° = 0,8955;

<sup>1)</sup> Chem. News 68, 97.



das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +1,2^\circ$ ; Brechungsindex für die rothe Wasserstofflinie ist 1,4978; das specifische Brechungsvermögen 0,555. Ein unmittelbar nach der Destillation mit Wasserdampf untersuchtes Oel hatte einen niederen Siedepunkt und bestand aus einem niederen Terpen, einem sauerstoffhaltigen Bestandtheil und wenig Sesquiterpen. *Bru.*

G. Bertrand. Sur la composition chimique de l'essence de Niaouli<sup>1)</sup>. — Aus den Blättern des *Niaouli* (*Melaleuca viridiflora*) wird durch Destillation mit Wasser das *Niaouliöl* gewonnen; dasselbe ist blaßgelb und riecht dem Cajeputöl ähnlich, seine Dichte beträgt 0,922, es ist rechtsdrehend. Als Bestandtheile dieses Oeles wurden nachgewiesen: Ein rechtsdrehendes Terpen, Eucalyptol, ein Citren und ein Terpinenol. *Ld.*

G. Bouchardat. Présence du camphène dans l'essence d'aspic<sup>2)</sup>. — Im Oel von *Lavandula spica* finden sich geringe Mengen eines bei 158° siedenden *Camphens* vor, dessen Drehvermögen  $[\alpha]_D = +29^\circ 10'$  beträgt. *Hs.*

G. Bouchardat. Sur l'essence d'Aspic (*Lavandula spica*)<sup>3)</sup>. — Das ätherische Oel von *Lavandula spica* enthält *Linalol*, *Campher*, *Eucalyptol*, ein wenig *Borneol*, *Terpinenol*, *Geraniol*, ein *Terebenten*, ein *Copahuven* und Spuren anderer unbestimmter Substanzen. *Ld.*

W. Markownikoff und A. Reformatsky. Bulgarisches Rosenöl<sup>4)</sup>. — Den Hauptgegenstand der Untersuchung bildete das *Elanopten*. Die Trennung von dem im Rosenöl ebenfalls vorkommenden *Stearopten* geschieht durch Auskrystallisiren des letzteren bei etwa  $-55^\circ$ . Verfasser sind der Ansicht, daß Elanopten, für das der Name *Roseol* vorgeschlagen wird, ein Alkohol der Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O$  sei mit einer doppelten Bindung. Die Gründe hierfür sind folgende. 1. Die Analyse stimmt für die Formel  $C_{10}H_{20}O$ . 2. Dieser Körper giebt eine Acetylverbindung der Zusammensetzung  $C_{10}H_{19}OCOCH_3$ . Dieselbe besitzt einen sehr angenehmen aromatischen Geruch. Siedep. 235 bis 236°. 3. Die Molekularrefraction zeigt in der Formel des *Roseols* nur eine doppelte Bindung an. 4. 2 Mol. Brom werden addirt. 5. Durch Oxydation mit Permanganat entsteht ein Glycerin der Zusammensetzung  $C_{10}H_{19}(OH)_3$  vom Siedep. 240°. Specifisches Gewicht bei 0° = 1,0445, bei 20° bezogen auf Wasser von 0° = 1,0343. Dieses Glycerin bildet ein bei 215 bis 220°

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 1070—1073. — <sup>2)</sup> Daselbst 117, 1094—1096. —

<sup>3)</sup> Daselbst, S. 53—56. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. 48, 296—314.

siedendes Triacetin. 6. Mit wasserentziehenden Mitteln entsteht aus  $C_{10}H_{20}O$  kein Terpen. Die physikalischen Constanten des Roseols sind: Siedep.  $224,7^{\circ}$ ; spezifisches Gewicht bei  $20^{\circ} = 0,87846$ , bei  $20^{\circ}$  bezogen auf Wasser von  $4^{\circ} = 0,87498$ ; dreht  $3^{\circ}45'$  nach links. Das Stearopten ist nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein gesättigter Kohlenwasserstoff der Fettreihe und hat die Formel  $C_{18}H_{34}$ . Siedep.  $350$  bis  $380^{\circ}$ , Schmelzp.  $36,5$  bis  $36,8^{\circ}$ . Bru.

J. Trapp. Ueber das ätherische Oel der Samen von *Cicuta virosa* <sup>1)</sup>. — Anläßlich einer Mittheilung von F. Lüdtke <sup>2)</sup> über Vergiftungen mit *Cicuta virosa* erinnert Trapp an seine Untersuchungen über das *ätherische Oel der Wasserschießlingsamen*, die er im Jahre 1858 ausgeführt hat; es ergab sich, daß dieses Oel dieselben Bestandtheile enthält wie das ätherische Oel von *Cuminum Cyminum*, nämlich *Cuminol* und *Cymol*. Ld.

E. Mesnard. Sur le parfum des Orchidées <sup>3)</sup>. — Blüten verschiedener *Orchideen* haben verschiedenen Geruch, aber auch Blüten derselben Species riechen je nach der Tageszeit, im Licht oder Schatten, verschieden. Die Untersuchung hat nun ergeben, daß die Blüten der Orchideen keine besonderen, von anderen riechenden Blüten verschiedene Einrichtungen aufweisen. Das ätherische Oel findet sich im Allgemeinen in den Epidermiszellen der inneren Fläche der Blumenblätter. In den Blüten, welche in ihren Zellen viel fettes Oel enthalten, findet man in den Zellen der Außenfläche ätherisches Oel. Der größere oder geringere Gehalt an Gerbstoffen in den Orchideenblüthen kann vielleicht die besonderen Verhältnisse der Bildung und Verschiedenheit der Riechstoffe dieser Blüten erklären helfen. Ld.

R. Henriques. Regenerirter Kautschuk <sup>4)</sup>. — Nach Mittheilungen von R. Henriques erfolgt die Verarbeitung der Gummiabfälle einmal in der Weise, daß der Gummi feingemahlen, durch Sieben von den Stofftheilen getrennt und dann bei etwa 6 At. Druck gedämpft und eventuell zu Platten gewalzt wird. Nach einem zweiten Verfahren zerreißt man die Gummiabfälle zwischen cannelirten Walzen in Stücke von etwa 1 qcm Gröfse, kocht dann zur Zerstörung der Gewebstoffe mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, wäscht die Masse mit sodahaltigem Wasser aus und trocknet sie. Dann wird sie feingemahlen und wie oben gedämpft. Die wichtigste Operation scheint das Dämpfen zu sein,

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 212–213. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 34. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 116, 526–529. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 17, 1266.

weil erst durch den Dämpfproceß der *regenerirte Kautschuk* Elasticität gewinnt und walzbar wird. Wahrscheinlich stellt derselbe einen Devulcanisationsproceß durch Oxydation dar, indem anzunehmen ist, daß durch die Behandlung mit gespanntem Wasserdampf bei Gegenwart von Luft der Schwefel im regenerirten Kautschuk zu Schwefelsäure oxydirt und durch die stets anwesenden alkalischen Beschwerungsmittel gebunden wird. Die Analysen des regenerirten Kautschuks ergeben, daß derselbe aus einer zwar von Gewebstheilen befreiten und wenig Vulcanisationschwefel enthaltenden, im Uebrigen aber ziemlich unveränderten, geringclassigen Gummimischung besteht. Wt.

Karl Otto Weber. Die Fabrikation wasserdichter Kautschukstoffe<sup>1)</sup>. — Bereits 1791 stellte Sam. Peal wasserdichtes Gewebe her mittelst in Terpentinöl gelösten Kautschuks. Im großen Malse wurde die Fabrikation wasserdichter Stoffe zuerst von Macintosh ausgeführt, der die Lösung von Kautschuk in Steinkohlenbenzin benutzte. Die Klebrigkeit dieser Stoffe wurde durch Vulcanisiren des Kautschuks durch Grodyear 1839 und Hancock 1841 beseitigt. Rohmaterialien. Fast ausschließlich wird Parakautschuk angewendet, da derselbe sich für die Fabrikation wasserdichter Stoffe am besten eignet, jedoch ist der Preis sehr hoch. Oelsurrogate, die alle an Selbstzersetzung leiden, werden am besten durch regenerirten Kautschuk ersetzt. Abfälle werden mit 5 proc. Salzsäure in verbleiten Kammern mit directem Dampf gekocht und dann in einer Art Walkmaschine mit reinem fließendem Wasser gewaschen. Der Kautschuk bleibt in Form dünner Häutchen in der Walkmaschine. Nach dem Trocknen wird derselbe gewalzt. So regenerirter Kautschuk wird, da er vulcanisirt und deshalb nicht direct löslich ist, mit frischem verarbeitet. Das Gemisch löst sich in höheren Theerölen zu der erforderlichen weichen Masse. Sind viel Oelsurrogate in den Abfällen vorhanden gewesen, so bleiben in dem regenerirten Kautschuk geschwefelte Fettsäuren, die eine Selbstzersetzung herbeiführen. Zum Extrahiren dieser Fettsäuren dient ein Gemisch von 2 Vol. Methylalkohol und 1 Vol. Benzol, das Kautschuk nicht löst. Die angewandten Oelsurrogate kommen in zwei Arten vor. Colzaöl, seltener Colzaöl mit Ricinusöl, wird mit 20 proc. Schwefelchlorür behandelt. Die so erhaltene Masse ist elastisch gegen Druck, besitzt aber fast keine Zugfestigkeit. Wesentlich verschieden hiervon sind Surrogate, die erhalten werden durch Behandeln

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 631—634.

gewisser ungesättigter Oele mit Schwefel. Ricinusöl eignet sich hierzu am besten. Dasselbe wird auf 250° erhitzt, dann vorsichtig unter guter Rührung mit 15 proc. Schwefelblumen versetzt. Das so erhaltene schwarzbraune Product besitzt fast keine Zugfestigkeit, ist aber bedeutend löslicher als das vorher beschriebene. Einer beschränkten Anwendung sind noch die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe des Petroleums und des Harzöles fähig. Was die Constitution der aus fetten Oelen gewonnenen Surrogate betrifft, so weiß man nur, daß dieselben Glyceride und darum zersetzlich sind. Das bei der trockenen Destillation des Kautschuks erhältliche *Isopren* ist ein Pentin,  $C_5H_8$ , das durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure ein Product liefert, das mit Kautschuk in allen Punkten übereinstimmt. Alle Producte der trockenen Destillation des Kautschuks sind polymere *Pentine*.  
*Bru.*

---

### Harze.

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete<sup>1)</sup>. H. Walliczek. Studien über die Membranschleime der vegetativen Organe officineller Pflanzen. — Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchung sind: 1. Die häufig in der Blattepidermis vorkommenden Schleime sind einseitige secundäre Verdickungsschichten der unteren, selten der oberen Zellwand der Epidermiszellen und finden sich nicht in subepidermalen Zellen. Sie werden schon ursprünglich als echter Schleim angelegt. Häufig folgt auf die Schleimmembranen noch eine Verdickung in Form einer Celluloselamelle (Tilia-, Cassia- und Barosmaarten). Diese tertiäre Celluloseverdickung täuscht das morphologische Aussehen einer theilweise zwei- resp. mehrreihigen Epidermis vor. 2. Die *Membranschleime* entstehen durch Ausscheiden einer Schleimlösung seitens des Plasmas zwischen der primären Zellmembran und dem Plasma. Die Schleimlösung differenzirt sich allmählich zu Schichten, welche sich an die primäre Membran anlegen. Das Plasma wird hierbei größtentheils resorbirt. Niemals liegt der Primordialschlauch außerhalb der Schleimschichten. 3. Die Schleimmembranen im Inneren vegetativer Organe werden im späteren Verlaufe theilweise wieder verflüssigt und verbraucht. 4. Der Schleim der Zellen von Althaea und anderen Malvaceen, der von Tiliaceen, Sterculiaceen, Rhamnaceen und Cacteen ist

---

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 313—320.

eine secundäre Verdickungsschicht der primären Zellwand, also Membranschleim. Er giebt weder im Momente der Entstehung, noch späterhin Cellulosereaction, ist also nach Tschirch's Definition echter Schleim. 5. Die Membranschleime sind keine Excrete. 6. Die Membranschleime sind keine Reservestoffe im engeren Sinne. 7. Die physiologische Bedeutung der Membranschleime der Blattepidermen und der Schleimzellen im Inneren vegetativer Theile, sowohl oberirdischer als unterirdischer, besteht höchst wahrscheinlich in Wasserspeicherung und Abgabe desselben zur Zeit des Bedarfes, d. h. bei eintretender Trockenheit, an das umgebende Gewebe. Darauf deutet auch namentlich ihr Vorkommen im epidermalen Wassergewebe, ferner bei Succulenten und anderen Pflanzen trockener Standorte. *Ld.*

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete<sup>1)</sup>. A. Bercheraz. Ueber die Secretbildung in den schizogenen Gängen. — Eine aus der Canalmutterzelle entstandene Zellgruppe bildet an der gemeinschaftlichen Berührungsstelle der Zellen einen Schleimbeleg, der die *resinogenen* Substanzen enthält und das Harz bildet. Die Harzgänge wachsen mit der Pflanze bis zur vollen Entwicklung, in der Schleimmembran der Secernirungszellen geht die Harzbildung schritthaltend vor sich. Der resinogene Beleg ist dort, wo er der Cellulosemembran anliegt, am dichtesten und wird nach dem Ganginneren zu lockerer. Das fertige Harz sammelt sich in der Canalmitte an. Ist hier eine gewisse Harzmenge abgelagert, so bildet sich an der Berührungsstelle von Harz und resinogenem Beleg ein hautartiges Gebilde, wahrscheinlich durch den anhaltenden Contact der beiden Substanzen. Bei der Größenzunahme der Harzgänge werden die resinogenen Substanzen bis zur völligen Entwicklung des Secretcanals abgesondert, sie kleiden als Beleg entweder den Canal ganz aus, oder sind nur an einzelnen Stellen sichtbar. Schichtung wurde nur einmal beobachtet. Bezüglich der chemischen Vorgänge bei der Harzentstehung wäre es möglich, daß das meistens vorhandene Phloroglucin mit der Genese des Harzes in Beziehung steht, der Beweis für eine solche Annahme ist aber noch zu erbringen. *Ld.*

A. Tschirch. Ueber die Bildung von Harzen und ätherischen Oelen im Pflanzenkörper<sup>2)</sup>. — Die festen *Harze* lassen sich durch Verseifung zerlegen in aromatische Säuren und *Harzalkohole* oder *Resinole*. Von letzteren wurden bisher isolirt:

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 653—658. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, Repert. 304.

*Benzoresinol*,  $C_{16}H_{26}O_2$ , *Resinotannol*,  $C_{18}H_{20}O_4$ , *Siaresitannol*,  $C_{12}H_{14}O_3$ , *Peruresinotannol*,  $C_{18}H_{20}O_5$ , *Storesinol*,  $C_{12}H_{19}O$ , *Galbarresinotannol*,  $C_6H_{10}O$ . Auch die *ätherischen Oele* bestehen nach Tschirch aus Estern oder Aethern von alkoholischen Verbindungen, die betreffenden Alkohole werden Oelalkohole oder *Oleole* genannt. Harze und ätherische Oele entstehen meist innerhalb einer schleimartigen Membranpartie und stehen zu dem in harzliefernden Organen stets angetroffenen Phlorytucin und zu den Gerbstoffen in Beziehung. Ein Theil der Resinole zeigt Gerbstoffreaction, weshalb der Name Resinotannol gewählt wurde.

Ld.

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete <sup>1)</sup>. F. Lüdy. Studien über die Sumatrabenzoë und ihre Entstehung. — Die Ergebnisse der Untersuchungen werden, wie folgt, zusammengefasst: Die *Sumatrabenzoë* ist in Aether löslich und giebt, damit gereinigt, 0,01 Proc. Asche; sie enthält, wie schon früher nachgewiesen, freie *Benzoësäure* und *Styrol*, ferner enthält sie: Spuren von *Benzaldehyd* und *Benzol*, circa 1 Proc. *Vanillin*, 1 Proc. *Zimmtsäurephenylpropylester*, 2 bis 3 Proc. *Styracin* und ein Gemisch von wenig *Zimmtsäurebenzoresinolester* mit viel *Zimmtsäureresinotannolester*; dieses Gemisch ist der Hauptbestandtheil der Benzoë. Neben freier Benzoësäure kommt auch wenig freie *Zimmtsäure* in der Sumatrabenzoë vor, der gröfsere Theil ist als Ester gebunden. Durch Verseifen des genannten Gemisches resultiren neben Zimmtsäure das weifse krystallisirende *Benzoresinol* und das amorphe braune *Resinotannol*. Vom Benzoresinol wurden folgende Derivate untersucht: die Kaliumverbindung, der Monomethyläther, der Monoäthyläther, der Isobutyläther. Salpetersäure erzeugt aus Benzoresinol ein stickstoffreies amorphes Oxydationsproduct, Brom liefert amorphe bromirte Derivate. Aus dem Resinotannol wurde die Kaliumverbindung und der Monoäthyläther dargestellt. Concentrirte Salpetersäure erzeugt aus Resinotannol *Pikrinsäure*, verdünnte Salpetersäure wirkt oxydirend und nitrirend. Brom liefert amorphe, bromhaltige Derivate. Bei der Reduction geht das Resinotannol in einen weifsen, unbeständigen Körper über. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Buttersäure, Phenol und Protocatechusäure. Die von früheren Autoren angeführten Harze der Benzoë, welche in  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Benzoresine getrennt wurden; erwiesen sich als ein Gemisch von wenig verseiftem mit stärker verseiftem Zimmtsäurebenzoresinol und Zimmtsäureresinotannol-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 43—95.

ester. Die Rinde von noch nicht angeschnittenen Bäumen von *Styrax Benzoin* Dryand. enthält Wachs, Phloroglucin, Zucker und eine Gerbsäure, die leicht durch Oxydation in ihr Phlobaphen übergeht. Da in der unverletzten Rinde keine Secretbehälter und kein Secret, dagegen viel Gerbstoff, besonders in den Rindenstrahlen, vorkommt, da in der Benzoë viel Resinotannol enthalten ist, das sich wie ein Gerbstoff verhält, da ferner die Harzbildung in den Rindenstrahlen anfängt, so ist es höchst wahrscheinlich, daß die Benzoë aus dem Gerbstoff der Rinde entsteht, sich unter rückschreitender Metamorphose der Zellmembranen vermehrt und sich dann in lysigenen Räumen befindet; wachsen diese Räume stark an, so bilden sie Harzgallen. — An diese Arbeit knüpft E. Schmidt<sup>1)</sup> eine Notiz, welche die nicht ausführlich veröffentlichten Resultate einer Untersuchung der Sumatra-Benzoë von C. Denner bespricht.

Ld.

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete<sup>2)</sup>. F. Lüdy. Studien über die Siambenzoë. — Die Untersuchung hat folgende Resultate ergeben: Die untersuchte *Siambenzoë* enthielt 0,3 Proc. einer neutralen, fein aromatisch riechenden Flüssigkeit, die ein Benzoësäureester ist, dessen Alkohol nicht genau ermittelt werden konnte, ferner enthielt sie 0,15 Proc. Vanillin, freie Benzoësäure und 1,6 bis 3,3 Proc. holzige Verunreinigungen. Zur Hauptsache besteht die Siambenzoë aus einem Gemisch von *Benzoësäurebenzoresinolester* und *Benzoësäuresiaresinotannolester*. Das *Benzoëresinol*,  $C_{16}H_{26}O_2$ , ist dem aus der Sumatrabenzoë analog. Das *Siaresinotannol* stimmt in seinen Reactionen mit dem Resinotannol der Sumatrabenzoë überein, hat aber die Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}O_3$ . Es wurden davon dargestellt eine Kaliumverbindung und ein Monoacetylderivat. Concentrirte Salpetersäure führt das Siaresinotannol in Pikrinsäure über, verdünnte Salpetersäure erzeugt ein phlobaphenartiges Oxydationsproduct. Das genannte Estergemisch bestand aus 38,2 Proc. Benzoësäure, 56,7 Proc. Siaresinotannol, 5,1 Proc. Benzoresinol. Weder freie noch gebundene Zimmtsäure konnte nachgewiesen werden. Aus den chemischen Untersuchungen über Sumatrabenzoë und Siambenzoë kann nicht geschlossen werden, ob beide von derselben Pflanze abstammen.

Ld.

A. Tschirch. Untersuchungen über die Secrete<sup>3)</sup>. F. Lüdy. Ueber die Handelssorten der Benzoë und ihre Verwerthung. —

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 95—98. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 461—480. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 500—531.

Das untersuchte reine *Sumatra-Benzöeharz* besteht aus 7,4 Proc. Zimmtsäurebenzoresinolester und 92,6 Proc. Zimmsäureresinotannol-ester; es ist daher ein geeignetes Material zur Darstellung der Zimmtsäure. Bei der Verarbeitung der *Sumatra-Benzöe* lassen sich außer der Zimmtsäure noch erhebliche Mengen von Vanillin, Benzoësäure und Pikrinsäure darstellen. Aus der *Siambenzöe*, resp. aus dem *Siaresinotannol* wurde durch Oxydation ein Phlobaphen erhalten; dadurch ist der Zusammenhang zwischen Harzen und Gerbstoffen erwiesen. Die Benzoësäure wird aus der *Siambenzöe* zweckmäßig durch Verseifen mit Natronlauge dargestellt, das Kalkverfahren liefert geringere Ausbeute. Die bisher für Benzoë gefundenen Säure-, Ester- und Verseifungszahlen stimmen nicht gut überein, der Grund liegt wohl darin, daß zu verdünnte Lauge verwendet und zu kurze Zeit erhitzt wurde. Von *Penangbenzöe*, die jetzt nicht am Markte ist, wurden drei Sorten untersucht, eine enthielt Benzoësäure und nur eine geringe Spur Zimmtsäure, die zweite nur Zimmtsäure, die dritte viel Zimmtsäure und wenig Benzoësäure. Die *Palembangbenzöe* enthält nur Benzoësäure und eignet sich wegen ihres geringen Preises besonders zur Darstellung der Benzoësäure. *Ld.*

E. Hirschsohn. Ueber Galbanum <sup>1)</sup>. — Das jetzt im Handel vorkommende *Galbanum* verhält sich gegen Reagentien und Lösungsmittel anders, als die früher in den Handel gelangten Sorten, es stammt daher wohl von einer anderen Pflanze her. Nach dem Verhalten gegen Reagentien kann man vier Sorten von *Galbanum* unterscheiden. *Ld.*

Max Bamberger. Zur Kenntniss der Xanthorrhoeharze <sup>2)</sup>. — Das gelbe Harz von *Xanthorrhoea hastilis* Sm. hat die Säurezahl 133 (ungenau), die Verseifungszahl 220 bis 225 (ungenau), die Jodzahl 89, die Methylzahl 28,27 und 27,66 (für Rohharz), 34,73 (für gereinigtes Harz). 1700 g wurden in 5 Liter 95 proc. Alkohol gelöst. 100 g ungelöster Rückstand erwies sich als Rinde. Der Alkohol wurde durch Einleiten von Wasserdampf entfernt. Dann wurde filtrirt und 14 Mal mit heißem Wasser ausgewaschen, was keine Erschöpfungen der in Wasser löslichen krystallinischen Substanz ergab. Deshalb wurde das Harz in 3 proc. Kalilauge gelöst, Schwefelsäure zugegeben, das Harz abfiltrirt und die krystallinische Substanz aus der Lösung durch Ausäthern gewonnen, daraus wurden dann Benzoësäure, Zimmtsäure und Vanillin durch

<sup>1)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 353—356. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 14, 333—343.



Chloroform entfernt, der unlösliche Theil erwies sich als p-Cumarsäure. Sie beträgt 10 Proc. des Harzes. In dem in Chloroform löslichen Theile konnte p-Oxybenzaldehyd nachgewiesen werden. Beim rohen Harz von *Xanthorrhoea australis* beträgt die Jodzahl 105,5; die Methylzahl 60,3 (roh) und 71,12 (gereinigt); die Carbonylzahl 0,97. Es enthielt 2 Proc. p-Cumarsäure, Zimmtsäure und Benzoësäure konnten darin nicht nachgewiesen werden, wohl aber Vanillin und p-Oxybenzaldehyd. v. Lb.

### Glucoside.

Th. R. Fraser and J. Tillie. Arrow-poison of the Wa Nyika and other tribes of East Equatorial Africa<sup>1)</sup>. — Das von den Wa Nyika, Wa Kamba, Wa Gyriama und anderen afrikanischen Stämmen gebrauchte *Pfeilgift* wird aus dem Holz einer *Acokanthera* durch Extraction bereitet. Sowohl in dem Pfeilgift, als in dem Acokantheraholz wurde ein giftiges Glycosid von der Zusammensetzung  $C_{30}H_{52}O_{14}$  gefunden, dessen pharmakologische Wirkung eingehend studirt wurde. Ld.

Orazio Modica. Azione e trasformazioni dell' esculina nell' organismo<sup>2)</sup>. — Versuche an Thieren und am Menschen über die *Wirkung* und *Umwandlung* des *Aesculins* im Organismus ergaben, daß *Aesculin* und *Aesculetin* wirkungslos sind, daß *Aesculin* im Organismus gespalten wird in Zucker und *Aesculetin*, das in *Aesculetinsäure* übergeht. Ein sehr kleiner Theil des eingeführten *Aesculins* wird durch den Harn ausgeschieden, der Rest als *Aesculetinsäure*. Ld.

W. K. J. Schoor. Anemonin und sein Vorkommen<sup>3)</sup>. — Ein von Merck dargestelltes krystallinisches *Anemonin* war nach der Formel  $C_{15}H_{12}O_6$  zusammengesetzt, dasselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 152° und geht bei der Oxydation in *Anemonsäure* über. Es wurden zahlreiche Ranunculaceen untersucht, in allen fand sich Anemonin. Das Anemonin ist ein Herzgift, welches die Functionen des Centralnervensystems vernichtet und unter Krämpfen und Lähmungserscheinungen den Tod herbeiführt. Ld.

Masson. Die wirksamen Bestandtheile der Bryoniawurzel<sup>4)</sup>. — Das nach einem neuen Verfahren aus der Bryoniawurzel dar-

<sup>1)</sup> Pharm. J. 52, 937—939. — <sup>2)</sup> Ann. chim. farm. 17, 12—19. —

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 60; nach Maandbl. nat. 18, 23—40. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, I, 845—846; nach J. Pharm. Chim. 27, 300—307.

gestellte und gereinigte *Bryonin* ist ein weißes, amorphes, bitter schmeckendes Pulver von der Zusammensetzung  $C_{34}H_{24}O_9$ . Es ist optisch activ,  $[\alpha]_D = +41,25$ , und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gespalten in Glycose und ein Harz, *Bryogenin*,  $C_{23}H_{19}O_4$ . Das *Bryoniaharz*, *Bryoresin*, ist eine amorphe, rothe Substanz von der Zusammensetzung  $C_{37}H_{34}O_{18}$ .  
Ld.

P. C. Plugge. Beitrag zur Kenntniss des Cerberins<sup>1)</sup>. — Plugge hat das zuerst von de Vry<sup>2)</sup> aus den Samen von *Cerbera Odollam Gaertn.* dargestellte *Cerberin* näher untersucht. Dasselbe scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in farblosen, geruchlosen, bitter schmeckenden Krystallen ab, die bei 191 bis 192° schmelzen, schwer in Wasser, dagegen leicht in Weingeist, Amylalkohol und Chloroform löslich sind. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung führten zu der Formel  $C_{27}H_{40}O_8$ . Das Cerberin zeigt folgende charakteristische Reactionen: 1. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren tritt Gelbfärbung ein. 2. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Cerberin orangeroth, dann gelb, nach längerer Zeit wird die Flüssigkeit violett und blau, diese Färbungen treten meist neben einander auf, so dass die Flüssigkeit ein charakteristisches polychromes Aussehen hat. Diese Reaction wird beschleunigt und zuweilen auch etwas abgeändert durch Zusatz kleiner Quantitäten von Phenolen oder Aldehyden. Das Cerberin ist ein Glycosid, es wird beim Erhitzen in alkoholischer Lösung gespalten, wobei Zucker und eine citronengelbe, amorphe Substanz, das *Cerberetin*,  $C_{19}H_{26}O_4$ , entstehen. Vergleichende Untersuchungen haben ergeben, dass das Cerberetin ein besonderes, von *Tanghinin* und *Thevetin* verschiedenes Glycosid ist. Ld.

W. von Schulz. Ueber ein Glycosid aus *Chionanthus virginica*<sup>3)</sup>. — Aus der Rinde von *Chionanthus virginica* wurde ein krystallinisches Glycosid, *Chionanthin*, erhalten, das nach der Formel  $C_{22}H_{33}O_{10}$  zusammengesetzt ist und durch verdünnte Säuren in Dextrose und einen rothbraunen, harzigen Körper gespalten wird; es weicht in seinem Verhalten von den Saponin-substanzen sehr ab. Ld.

N. P. Krawkow. Verschiedenartige Chitine<sup>4)</sup>. — Verfasser untersuchte das Chitin<sup>5)</sup> von Krebsen, Insecten, Myriapoden, Spinnen, Würmern und Cephalopoden. Chemisch reines *Chitin*

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 10—34. — <sup>2)</sup> JB. f. 1866, S. 697. — <sup>3)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 579—581, 593—595. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, II, 209—210; Zeitschr. f. Biol. 29, 177—198. — <sup>5)</sup> JB. f. 1878, S. 929.

wurde auf folgende Art dargestellt. Kalksalze enthaltende Chitingebilde wurden vorerst mit schwacher Salzsäure behandelt, dann mit 20 proc. Kalilauge gekocht. Wenn das Pigment nicht aufgelöst wurde, erfolgte die Entfärbung durch Bearbeitung mit Kaliumpermanganat, Kochen mit schwacher Salzsäure und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether. Das so erhaltene farblose Chitin wurde getrocknet, fein zerrieben und vorsichtig in concentrirter Schwefelsäure unter starker Abkühlung gelöst. Hierauf wurde die farblose Lösung in der Kältemischung mit Wasser versetzt und der dadurch entstandene schneeweiße Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. — Das Chitin unterscheidet sich von der Cellulose dadurch, daß es in Kupferoxyd-Ammoniak unlöslich ist, daß es mit Säuren Glucosamin abspaltet und keinen der Alkoholgährung fähigen Zucker liefert. Das Chitin ist rechtsdrehend;  $[\alpha]_D = +70,6^\circ$ . Mit der Lösung von Jod in Jodkalium färbt es sich braunroth, und diese Färbung geht bei Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorzink in Blau oder Violett über. Durch Methyl- und Gentionviolett wird das Chitin rosa gefärbt. Die Farbenreactionen des Chitins stellen es also mehr einem pathologischen Product, dem Amyloid, als der Cellulose nahe. Das Chitin verbindet sich so energisch mit Jod, daß es letzteres aus seinen Verbindungen mit Kohlenhydraten austreibt. Blaue Jodstärkelösung wird durch Chitin entfärbt, während dieses braunroth wird. — Mit Hülfe der Jodreaction hat Verfasser die Chitingebilde verschiedener Thiere untersucht und gefunden, daß dieselben nicht bei allen Thieren und selbst nicht in verschiedenen Entwicklungsstadien oder in verschiedenen Körpertheilen ein und desselben Thieres identisch sind. Die Chitinsubstanzen sind sonach sehr mannigfaltig, und der Begriff Chitin entspricht nicht einer einzelnen chemischen Verbindung, sondern einer umfangreichen Gruppe, ähnlich den Proteinkörpern, Fetten, Kohlenhydraten. Die Chitine sind als Amine verschiedener Kohlenhydrate<sup>1)</sup> anzusehen, und man wird zwischen Cellulosechitin, Glycogenchitin etc. zu unterscheiden haben. Sie geben mit Jod ihren Stammsubstanzen sehr ähnliche Farbenreactionen und können deshalb mit diesen leicht verwechselt werden. O. H.

E. Schunck und L. Marchlewski. Ueber Datiscin und seine Spaltungsproducte<sup>2)</sup>. — Die Untersuchungen über das aus den Blättern von *Datisca cannabina* dargestellte Datiscin haben folgende Resultate ergeben: 1. Das bei 130° getrocknete Datiscin

<sup>1)</sup> JB. f. 1881, S. 1055. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 277, 261—276.

hat die Formel  $C_{21}H_{24}O_{11} + H_2O$ . 2. Das lufttrockene Präparat  $C_{21}H_{24}O_{11} + 2H_2O$ . 3. Der Datiscinzucker besteht aus *Rhamnose*. 4. Das *Datiscetin* schmilzt bei  $237^\circ$  und hat die Formel  $C_{15}H_{12}O_6$ . 5. Das Molekulargewicht des Datiscetins ist 273 (berechnet 288). 6. Das Bleisalz hat die Zusammensetzung  $C_{15}H_{10}PbO_6$ . Das Datiscetin ist demnach zweiwerthig. 7. Mit schmelzendem Kali liefert Datiscetin Salicylsäure. 8. Mit Salpetersäure je nach der Concentration giebt Datiscetin Pikrinsäure resp. Nitrosalicylsäure. 9. Datiscetin enthält Methoxygruppen. 10. Datiscetin liefert beim Destilliren über Zinkstaub wahrscheinlich Methylendiphenylenoxyd. 11. Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure liefert Datiscetin einen Körper  $C_{13}H_8O_6$ , vermuthlich ein *Tetraoxyxanthon* vom Schmelzp.  $260^\circ$ . *Ld.*

H. Kiliani. Ueber einige Derivate des Digitogenins<sup>1)</sup>. — Nach den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen schien es wahrscheinlich, daß *Digitonin*, *Digitogensäure* und *Digitsäure* das gemeinsame einwerthige Radical  $C_9H_{15}O_2$  enthalten; diese Annahme erwies sich aber durch die von Kiliani angestellten Untersuchungen als irrig. Nach ihrem Verhalten enthält die Digitsäure weder eine Aldehyd- noch Ketongruppe, sie ist eine gesättigte Verbindung und gehört zu den hydrirten Verbindungen mit ringförmiger Verkettung der Kohlenstoffatome. Da nur der Benzolkern in Frage kommen kann, so ergiebt sich der Schlufs, daß die Digitsäure, das Digitogenin und dessen sonstige Derivate den Terpenen nahe stehen. Durch Oxydation der Mutterlauge von der Darstellung der Digitsäure wird eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung  $C_9H_{14}O_4$  erhalten, die möglicher Weise mit der Isopyrocampfersäure identisch ist. Digitogensäure wird durch Einwirkung von Natriumamalgam in *Desoxydigitogensäure*,  $C_{14}H_{22}O_3$ , verwandelt; durch Kochen mit Kalilauge liefert die Digitogensäure zwei Säuren, nämlich *Digitosäure*,  $C_{18}H_{20}O_8$ , und *Hydrodigitosäure*,  $C_{13}H_{22}O_3$ . Durch Oxydation mit Permanganat liefert die Digitosäure reichlich Digitsäure. *Ld.*

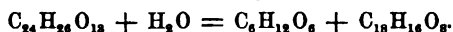
H. Kiliani. Ueber die Darstellung von reinem Digitonin<sup>2)</sup>. — Wird das rohe Gemenge der Digitalisglycoside in möglichst wenig kochendem 85 proc. Alkohol gelöst, so scheiden sich zuerst farblose Nadeln, dann Würzchen aus. Beide Krystallisationen sind Digitonin. Löst man dieses Rohdigitonin in möglichst wenig kochendem 85 proc. Alkohol und stellt man die Lösung sofort in ein  $45^\circ$  warmes Wasserbad, so scheidet sich, wenn man einige

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 448—460. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 460—461.

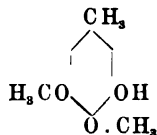
Krystalle von Digitonin in die Lösung wirft, das *Digitonin* in lockeren Krusten ab, die durch Waschen mit 85 proc. Weingeist sehr leicht gereinigt werden können. Ld.

N. Kromer. Ueber das Glycosid der *Ipomoea pandurata* M.<sup>1)</sup>. — Die Wurzel von *Ipomoea pandurata* enthält ein in Aether unlösliches Glycosid, *Ipomeïn*,  $C_{78}H_{132}O_{86}$ , welches von den bekannten Convolvulaceenglycosiden verschieden ist. Basen spalten dasselbe in eine flüchtige Säure der Formel  $C_6H_8O_2$  ( $\beta$ -Methylcrotonsäure?) und *Ipomeinsäure*,  $C_{34}H_{52}O_{18}$ . Diese ist einbasisch und hat den Charakter einer Glycosidsäure, Mineralsäuren spalten sie in *Ipomeolsäure*,  $C_{16}H_{22}O_8$ , und Zucker. Die *Ipomeolsäure* ist einbasisch. Bei der Oxydation des *Ipomeïns* mit Salpetersäure entsteht eine Sebacinsäure und eine Valeriansäure. Ld.

G. de Laire und F. Tiemann. Ueber Iridin, das Glycosid der Veilchenwurzel<sup>2)</sup>. — Aus den Wurzelknollen von *Iris florentina* wurde ein neues Glycosid, das *Iridin*,  $C_{24}H_{36}O_{13}$ , dargestellt; dasselbe krystallisirt in weissen, bei 208° schmelzenden Nadeln, löst sich kaum in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es gespalten nach der Gleichung:

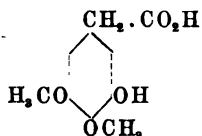


Die neben dem Traubenzucker abgespaltene Verbindung, welche gut krystallisirt, wird *Irigenin* genannt. Aus dem Irigenin wurden dargestellt: Monocetyl-, Diacetyl- und Dibenzoylirigenin. Durch Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge wird das Irigenin gespalten in Ameisensäure, *Iridinsäure*,  $C_{10}H_{12}O_6$ , und ein Phenol,  $C_7H_8O_4$ , *Iretol* genannt. Auf Grund der bisher angestellten Versuche wird der Iridinsäure die Constitutionsformel  $C_6H_4(OCH_3)_2(OH)(CO_2H)$  gegeben. Durch Abspalten von Kohlensäure aus der Iridinsäure entsteht ein Phenol, das *Iridol*,  $C_9H_{12}O_3$ . Das *Methyliridol* geht beim Oxydiren mit Permanganat in Trimethylgallussäure über. Die Constitution des Iridols wird durch folgende Formel ausgedrückt:

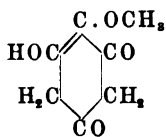
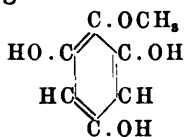


Die Iridinsäure ist carboxylirtes Iridol, ihr entspricht nach den angestellten Versuchen die Formel:

<sup>1)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 1—5, 17—21, 33—38. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2010—2044; Compt. rend. 117, 438—444.

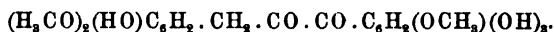


Das *Iretol* ist der Monomethyläther eines Tetroxybenzols. Es liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam Phloroglucin, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure Tetroxybenzol 1.2.3.5 und zeigt die Eigenschaft der Tautomerie, weshalb es je nach den Umständen nach der einen oder anderen der folgenden Formeln reagirt:



Wird eine Lösung von Iretol in Methylalkohol mit Methyljodid und Natriummethylat erhitzt, so entsteht *Tetramethyliretol*, welches beim Schmelzen mit Aetzkali Ameisensäure, Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure liefert. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Tetramethyliretol wird *Dihydro-tetramethyliretol* erhalten. Wird eine wässrige Lösung von Tetramethyliretolnatrium mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen aus zwei Molekülen das *Dehydro-di-tetramethyliretol*. *Pentamethyliretol* wird erhalten durch Erhitzen von Tetramethyliretolnatrium in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodmethyl. Analog dem Tetramethyliretol wurde auch die entsprechende Aethylverbindung erhalten. *Monomethyliretol* wurde erhalten, indem man eine Lösung von Iretol in Methylalkohol bei 0° mit Salzsäuregas sättigte und mehrere Tage an einem kühlen Orte stehen liefs, dann mit Eiswasser verdünnte, mit Calciumcarbonat neutralisirte und mit Aether ausschüttelte. Wirkt auf die Alkaliverbindungen des Monomethyliretols Jodmethyl ein, so entsteht nicht der normale Permethyläther des asymmetrischen Tetroxybenzols, sondern es entstehen, indem die Methylierung am Benzolkern erfolgt, Polymethylderivate des Methyliretols, welche den schon beschriebenen analog constituirt sind. Die Formel des Irogenins kann aufgelöst werden in  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{OH})_2$  und die des Iridins in  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{OC}_6\text{H}_{11}\text{O}_5)(\text{OH})$ . Iridin und Irogenin werden beim Kochen mit Wasser, rascher beim Auflösen in alkalischen Laugen hydrolysiert; die hydrolysirten Producte konnten bisher nicht rein erhalten

werden, aber aus der Zusammensetzung der Kalium- und Natriumverbindungen ergibt sich, daß dem ersten Product der Hydrolyse des Iridins die Formel  $C_{24}H_{25}O_{11}(OH)_3$  und dem ersten Producte der Hydrolyse des Irigenins die Formel  $C_{13}H_{14}O_3(OH)_4$  zukommt. Aus dem Verhalten des Irigenins folgt, daß in demselben der Iridinsäuretheil und der Iretoltheil nicht ätherartig durch Sauerstoff, sondern durch eine Kette von Kohlenstoffatomen zusammengehalten werden. Durch Hydrolyse des Irigenins einerseits und durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Iretol andererseits wird derselbe Aldehyd des Iretols erhalten. Alle bisher gemachten Beobachtungen stützen die für das hydrolysirte Irigenin abgeleitete Formel:



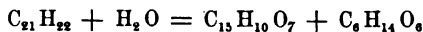
Auch für das Irigenin und für das Iridin haben de Laire und Tiemann Constitutionsformeln aufgestellt. Iridin und Irigenin sind wie die Zucker Kohlenhydrate, es könnte auf den ersten Blick möglich erscheinen, daß sie in der Pflanze aus Zucker einfach durch Wasserabspaltung entstehen, in Wirklichkeit können aber die im pflanzlichen Organismus erfolgenden Prozesse nicht so einfach sein, denn zum Aufbau des Moleküls z. B. der Iridinsäure sind andere Reactionen als bloße Wasserabspaltung nothwendig.

Ld.

E. Klimenko und J. Bandalin. Ueber die Zersetzungsproducte der trockenen Destillation des Jalappins<sup>1)</sup>. — Bei der trockenen Destillation des Jalappins wird eine rothbraune, brenzliche, dickflüssige Flüssigkeit erhalten, aus der Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure abgeschieden wurden.

Ld.

J. Herzig u. Th. v. Smoluchowski. Ueber die Formel des Quercitrins<sup>2)</sup>. — Aus einer Reihe Analysen von sorgfältig gereinigtem Quercitrin nach Kopfer glauben Verfasser die Formel desselben als  $C_{21}H_{22}O_{12}$  bestimmen zu können, so daß die Zersetzung des Quercitrins in Quercetin und Rhamnose gemäß der Gleichung:



stattfindet.

Ldt.

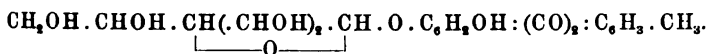
Wachs Rudolph. Vergleichende Untersuchung des Quercitrins und der ihm ähnlichen Verbindungen<sup>3)</sup>. — Bei dieser Untersuchung wurden verglichen Quercitrin, gelbfärbende Körper aus den Blütenknospen von *Sophora japonica*, aus dem Kraute

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 591. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 14, 53—55. — <sup>3)</sup> Pharm. Post 26, 529—530; Ref. a. Chem. Centr. 65, I, 50—51.

der *Viola tricolor*, ferner solche der entwickelten Blätter von *Aesculus hippocastanum*, von *Thuja occid.* und aus den Blütenknospen von *Caparis spinosa*. Diese Farbstoffe zerfallen in zwei Gruppen, einerseits entspricht dem Quercitrin das *Kastanien-Quercitrin*, andererseits das Sophorin dem *Viola-Quercitrin* und *Kapern-Quercitrin*; *Thujin* hingegen steht zwischen beiden Gruppen. Das Spaltungsproduct des Thujins, das Thujetin, ist wesentlich von den Quercetinen verschieden. Für Quercitrin ergab sich die Formel  $C_{21}H_{30}O_{11}$ , für Kastanien-Quercitrin  $C_{21}H_{32}O_{12}$ . Bei den oben genannten Gruppen sind die bei der Hydrolyse gewonnenen Spaltungsproducte mit Quercetin identisch oder isomer, oder entsprechen der Formel  $C_{15}H_{10}O_7$ , nur das Kapern-Quercitrin scheint der Formel  $C_{15}H_{12}O_7$  zu entsprechen. Bei der Hydrolyse zerfällt Quercitrin in Isodulcit und Quercetin, das Sophorin in Isodulcit, Glucose und Sophoretin. Die Isodulcite, wie sie bei der Hydrolyse aus Quercitrin von *Quercus tinct.* und *Viola tricolor* entstehen, sind kurz säulenförmige Krystalle des klinorhombischen Systems, die Krystalle des Sophorinzuckers sind rosettenförmig angeordnete Tafeln. Bei *Viola tricolor*, *Sophora*, *Caparis spinosa* und *Thuja* ist Isodulcit von gährungsfähiger Glucose begleitet. Die bei der Hydrolyse der verschiedenen Quercitrinkörper entstehenden Zuckermengen sind ungleich.

Tr.

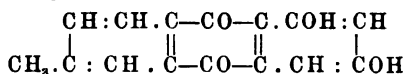
L. Marchlewski. Die Constitution von Rubiadinglucosid und Rubiadin<sup>1)</sup>. — Das Rubiadinglucosid ist ein Anhydrid von 1 Mol. *d*-Glucose und 1 Mol. *Methylpurpuroxanthin* (*Rubiadin*)<sup>2)</sup>. Es entsteht beim Kochen von Krappextract mit verdünnter Säure wahrscheinlich durch theilweise Hydrolyse eines complexeren Glucosides mit 2 Mol. Glucose an 1 Mol. *Methylpurpuroxanthin*. Daher muß es ein Phenolhydroxyl in freiem Zustande enthalten, was durch die Bildung dunkelrother Kalium- und Baryumsalze bestätigt wird. Auch kann eine Acetalbindung zwischen dem Aldehydradical der Glucose und den zwei Hydroxylen des Rubiadins schon wegen der Metastellung der beiden letzteren nicht angenommen werden. Andererseits enthält das Rubiadinglucosid kein Aldehydradical; denn es reagirt nicht mit Phenylhydrazin<sup>3)</sup>. Auf Grund dieser Erwägungen besitzt folgende Constitutionsformel für das Rubiadinglucosid die größte Wahrscheinlichkeit:



<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1137—1142. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 969. — <sup>3)</sup> Vgl. JB. f. 1889, S. 2042, 2044.



In dieser Formel ist provisorisch das vierte Kohlenstoffatom des Glucoserestes als solches angenommen, das mit dem ersten die Anhydridbindung eingeht; zu ermitteln ist ferner noch, welches Hydroxyl des Rubiadins die Bindung eingeht, sowie die Stelle des Methyls. d-Glucose ist in den natürlichen Glucosiden anscheinend immer als Anhydrid eines siebenwerthigen Alkohols vorhanden; wenigstens reagiren *Arbutin* und *Salicin* ebenso wenig mit Phenylhydrazin wie das Rubiadinglucosid. — Bezüglich des Rubiadins wurde früher gezeigt, daß es ein methylirtes Purpuroxanthin<sup>1)</sup> ist. Davon sind der Theorie nach sechs isomere Formen möglich; nimmt man aber an, daß das Rubiadin sich von demselben 2-Methylantracen ableite, wie Emodin, Chrysophansäure etc., so bleiben noch drei Möglichkeiten übrig, indem das Methyl entweder die Stelle 2 im hydroxylirten Benzolkern, oder eine der beiden analogen Stellen im nichthydroxylirten Benzolkern einnehmen kann. Eines dieser Methylpurpuroxanthine, nämlich die Verbindung



hat der Verfasser synthetisch dargestellt, indem er nach der Methode von Noah<sup>2)</sup> p-Methylbenzoësäure mit m-Dihydroxybenzoësäure condensirte. Das *synthetische Methylpurpuroxanthin* gleicht dem Rubiadin vollständig in der Krystallform, der Löslichkeit in Alkohol, Aether, Benzol, dem Absorptionsspectrum in alkoholischer, alkalischer und schwefelsaurer Lösung. Doch sind beide bestimmt verschieden; denn das synthetische Product schmilzt bei 267°, das Rubiadin bei 290°. Die synthetische Verbindung ändert ihren Schmelzpunkt nicht, wenn sie in ihr *Acetylderivat*, das aus Benzol in blafsgelben Nadeln krystallisirt, übergeführt und aus diesem wieder abgeschieden wird. Im Rubiadin muß also das Methyl einen der beiden anderen möglichen Plätze einnehmen.

O. H.

L. Marchlewski. Zur Constitution der Glucose und der Glucoside<sup>3)</sup>. — An vorstehende Mittheilung anknüpfend bemerkt Verfasser, daß er jetzt für die Formulirung der natürlichen und künstlichen Glucoside der Skraup'schen Glucoseformel<sup>4)</sup> den Vorzug giebt. Diese enthält am zweiten Kohlenstoffatom kein Hydroxyl, wodurch es erklärlich werde, daß die Glucoside nicht wenigstens *ein* Phenyl-

<sup>1)</sup> JB. f. 1874, S. 487; f. 1886, S. 1662. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 240, 265. —

<sup>3)</sup> Ber. 26, 2928–2930. — <sup>4)</sup> JB. f. 1889, S. 2045.

hydrazinderivat geben. Auch Natriumglucosat in concentrirter wässriger Lösung giebt mit Phenylhydrazin kein Glucosephenylhydrazon, woraus zu schließen wäre, daß die Glucosate ebenso constituiert seien, wie die Glucoside. Für die Glucose selbst werden die Formeln von Tollens<sup>1)</sup> und Skraup vorläufig als gleichberechtigt bezeichnet.

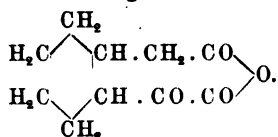
O. H.

### Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

E. Merck. Adonit, ein krystallisirender Körper aus *Adonis vernalis*<sup>2)</sup>. — Aus *Adonis vernalis* wurde eine große Menge eines in farblosen Prismen krystallisirenden Körpers abgeschieden, der bei 102° schmilzt, optisch inaktiv und nach der Formel  $C_5H_{12}O_6$  zusammengesetzt ist. Es dürfte sich um einen fünfatomigen Alkohol handeln. Für diesen Körper wird der Name *Adonit* vorgeschlagen.

Ld.

L. Spiegel. Ueber die Einwirkung des Phenylhydrazins auf *Cantharidin*<sup>3)</sup>. — Durch Einwirkung von Brom auf *Cantharidazon* entsteht *Dibromcantharidazon*,  $C_{16}H_{18}O_3N_2Br_2$ . Salpetersäure und *Cantharidazon* liefern *Mono-* und *Dinitrocantharidazon*,  $C_{16}H_{17}N_2O_5$  ( $NO_2$ ) resp.  $C_{16}H_{17}N_2O_5(NO_2)_2$ . Nitrocantharidazon liefert bei der Reduction mit Zinnchlorür *Cantharidinimid*. Durch Reduction des *Cantharidazons* mit Natriumamalgam erhält man *Cantharidin*, indem eine Spaltung eintritt. Aus den bisherigen Ergebnissen der Untersuchungen über das *Cantharidin* wird für dasselbe folgende Constitutionsformel abgeleitet:



Ld.

F. Anderlini. Sopra alcuni derivati della cantaridina<sup>4)</sup>. — *Cantharidin* wurde durch nascirenden Wasserstoff reducirt, indem Natrium auf die alkoholische Lösung einwirkte, es wurden Krystalle vom Schmelzpt. 129° erhalten, die nach der Formel  $C_{10}H_{14}O_3$  zusammengesetzt sind. Bei der Reduction des *Dinitrohydrazons* des *Cantharidins* mit Zink und Salzsäure wurde das *Cantharidinimid* erhalten, bei der Reduction mit Natrium und Alkohol blieb

<sup>1)</sup> Ber. 16, 923. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 231, 129—131. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 140—143.

— <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 23, 121—128.

das Cantharidin fast unverändert. Aus dem Cantharidinimid wurde durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid eine krystallisierte, farblose Substanz von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}NO$ , erhalten. Ld.

F. Anderlini. Sopra l'azione delle diammine sulla cantaridina<sup>1)</sup>. — Cantharidin und Aethylendiamin, in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, liefern ein Additionsproduct von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}O_4 \cdot C_2H_4(NH_2)_2$ . Wird die Lösung aber längere Zeit auf 100° erhitzt, so entsteht einerseits eine Base,  $C_{12}H_{13}N_2O_3$ , unter Wasserabspaltung und andererseits eine neutrale Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{14}NO_3$ . Ld.

C. Mohrberg. Ueber Cephalanthin<sup>2)</sup>. — Der Bitterstoff<sup>3)</sup> aus *Cephalanthus occidentalis* ist ein amorphes, weißes Pulver, das noch in einer Lösung von 1:15 000 bitter schmeckt. Es wird durch Säuren bei 120° gespalten in Zucker und einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}O_3$ , welcher *Cephalanthin* genannt wird. Ld.

St. v. Kostanecki<sup>4)</sup> suchte die Constitution des Chrysin durch seine Beziehungen zu den von ihm und Dreher<sup>5)</sup> untersuchten Oxyxanthonen aufzuklären. Auf diesen fußend, nimmt er für das Chrysin ein phenylirtes Pheno- $\gamma$ -Pyron als Mutter-substanz an, während das Xanthon ein Dipheno- $\gamma$ -Pyron ist. Daß die Chrysinalkyläther ganz ähnliche Natriumsalze wie das 1-Oxyxanthon liefern, wurde sowohl beim *Tectochrysin* (Chrysinmonomethyläther) als auch beim Chrysinmonoamyläther festgestellt. Versetzt man die alkoholischen Lösungen beider Verbindungen vorsichtig mit Natronlauge bis zur schwachen Trübung, so krystallisiren die Salze in feinen, intensiv gelb gefärbten Nadeln aus. Die Anwesenheit einer freien Hydroxylgruppe im Tectochrysin wurde noch durch die Darstellung des *Acetylchrysinmonomethyläthers*,  $C_{16}H_8O_2(OCH_3)(OCOCH_3)$ , bewiesen, welcher aus Alkohol in weißen, glänzenden, bei 149° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Schließlich beschrieb v. Kostanecki noch ein ihm von Piccard zur Verfügung gestelltes *Diacetylchrysin*,  $C_{16}H_8O_2(OCOCH_3)_2$ . Dasselbe bildet in Alkohol in der Wärme ziemlich leicht lösliche, weiße, bei 185° schmelzende Nadeln. Wt.

Engelhardt. Einiges über Hyae-nanchin<sup>6)</sup>. — Das *Hyae-nanchin* ist der Bitterstoff aus *Hyae-nanchin globosa* Lamb., einer

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, 128—139. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 428. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1889, S. 2103. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 2901. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 71. — <sup>6)</sup> Chem. Centr. 64, I, 428.

im südlichen Afrika heimischen Buxacee. Es ist, wie das Pikrotoxin, ein indifferenten Bitterstoff; die Fruchtschalen enthalten 3 Proc. desselben. Das Hyaenanchin gehört zu den centralen Krampfgiften. Ld.

G. Ciamician e P. Silber. Sulla cosiddetta leucotina e sulla cotogenina<sup>1)</sup>. — Eine eingehende Untersuchung des von Jobst und Hesse<sup>2)</sup> aus der Paracotorinde dargestellten *Leucotins* ergab, daß diese Substanz ein Gemenge von *Methylprotocotin* und *Methylhydrocotoin* ist. Das *Cotogenin* ist nach seinem Verhalten als *Trimethyläther* des *Protocatechylphloroglucins* anzusehen. Ld.

O. Hesse. Ueber Hydrocoton und Derivate desselben<sup>3)</sup>. — Hesse, der sich die Untersuchung des *Hydrocotons* gegenüber Ciamician und Silber vorbehalten hatte, veröffentlicht nun, obgleich diese beiden auch das Hydrocoton und dessen Derivate bearbeitet haben, seine Resultate behufs Bestätigung bezw. Ergänzung. Dem Hydrocoton kommt die Molekularformel  $C_9H_{12}O_3$  zu. Das Hydrocoton liefert bei der Behandlung mit Salzsäure Chlormethyl und Phloroglucin, von dem letzteren allerdings sehr wenig. Von Derivaten wurden dargestellt: *Monobromhydrocoton*,  $C_9H_{11}BrO_3$ , *Dibromhydrocoton*,  $C_9H_{10}Br_2O_3$ , *Cotochinon*,  $C_9H_8O_4$ , *Cotohydrochinon*,  $C_9H_{10}O_4$ , *Diacetylcotohydrochinon*, *Cotochinhydron*,  $C_9H_{10}O_4$ ,  $C_8H_8O_4$ . Bei der Einwirkung von Salzsäure auf Hydrocoton entsteht Chlormethyl, *Phloroglucid*, eine Substanz, die *Phloroglucan* genannt wird, von der Zusammensetzung  $C_6H_4O_3$ , sehr wenig *Phloroglucin* und eine in orangerothern Nadeln krystallisirende Substanz,  $C_{18}H_{15}ClO_6$ , das *Triphloroglucichlorid*, aus dem durch Auflösen in Natronlauge und Uebersättigen mit Salzsäure das *Triphloroglucid*,  $C_{18}H_{14}O_7$ , erhalten wird. Die Reaction von Hydrocoton mit Salzsäure verläuft demnach, wie folgt:

- I.  $C_9H_{12}O_3 + 3 HCl = C_6H_4O_3 + 3 CH_3Cl$
- II.  $C_6H_4O_3 - H_2O = C_6H_2O_2$
- III.  $2 C_6H_4O_3 - H_2O = C_{12}H_{10}O_5$
- IV a.  $3 C_6H_4O_3 - 2 H_2O = C_{18}H_{14}O_7$
- IV b.  $3 C_6H_4O_3 + HCl - 3 H_2O = C_{18}H_{15}ClO_6$

und wahrscheinlich bildet sich noch



Aus allem ergibt sich, daß im Hydrocoton *Trimethylphloroglucin* vorliegt. Das *Nitrocoton* ist *Hexamethyldinitrodiphloroglucin*. Die

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 469—483; Ber. 26, 777. — <sup>2)</sup> JB. f. 1877, S. 940. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 276, 328—342.

früher von Jobst und Hesse<sup>1)</sup> dem *Dibenzoylhydrocoton*, *Oxy-leucotin* und *Leucotin* gegebenen Formeln sind zu halbiren. Hesse giebt den Hydrocotonderivaten Formeln, welche von jenen, die Ciamician und Silber aufgestellt hatten, etwas abweichen. Aus der Paracotorinde hat Hesse ein Isomeres des *Benzoylhydrocotons* dargestellt. Ciamician und Silber haben ihre Untersuchungen über *Leucotin* mit einem Handelspräparate unternommen, das keine reine Substanz ist, es werden daher diese Untersuchungen mit einem reinen Präparate zu wiederholen sein.

Ld.

G. Ciamician e P. Silber. Sulla paracotoina<sup>2)</sup>. — Das durch oftmaliges Umkrystallisiren sowie durch Ueberführen in eine Verbindung mit Bromwasserstoff und Zerlegen derselben gereinigte *Paracotoin* schmilzt bei 151 bis 152° und liefert bei der Analyse Zahlen, welche mit der von Jobst und Hesse<sup>3)</sup> aufgestellten Formel nicht stimmen, sondern zu der Formel  $C_{12}H_8O_4$  führen. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht das bei 159° schmelzende, in goldgelben Nadeln krystallisirende *Dinitroparacotoin*,  $C_{12}H_6(NO_2)_2O_4$ , Brom erzeugt ein leicht zersetzliches Additionsproduct, das beim Umkrystallisiren in *Mono-bromparacotoin*,  $C_{12}H_7BrO_4$ , übergeht. Wird Paracotoin mit Phenylhydrazin erhitzt, so entsteht eine neue Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{22}N_4O_3$ . Erhitzen des Paracotoins mit Anilin erzeugt ein Anilid von der Formel  $C_{24}H_{22}N_2O_4$ . Wird Paracotoin mit Kalilauge gekocht, so entsteht *Acetopiperon* und Paracotoinssäure, die aber nicht rein erhalten werden konnte; schmelzendes Aetzkali erzeugt als Hauptproduct *Piperonylsäure*, dann etwas Protocatechusäure, Ameisensäure und höhere Fettsäuren. Das Paracotoin enthält daher den Piperonylsäurerest und seine Formel kann  $(CH_2O_2)C_6H_3.C_3H_3O$  geschrieben werden. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Aetzkali entsteht *Dimethylparacotoin*,  $C_{14}H_{12}O_4$ , dasselbe krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 141° schmelzen. Wird diese Verbindung mit Kalilauge gekocht, so entsteht das dem Tiglinaledehyd ähnlich riechende Oel, *Homoacetopiperon* und eine noch nicht näher untersuchte Säure.

Ld.

G. Ciamician und P. Silber. Herr Hesse und das Hydrocoton<sup>4)</sup>. — Ciamician und Silber rechtfertigen sich, dafs sie in das Gebiet der Cotorindenkörper eingetreten sind, Hesse

<sup>1)</sup> JB. f. 1879, S. 925. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 194—208. — <sup>3)</sup> JB. f. 1879, S. 926. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 2635—2638.

gegenüber damit, daß dieses Arbeitsgebiet 12 Jahre unbearbeitet und unfertig dalag, übrigens haben sie Hesse rechtzeitig verständigt. Bezüglich der Constitution der Cotokörper wäre es Hesse ein Leichtes gewesen, nach ihrer ersten Abhandlung über das Hydrocotoin seine und Jobst's früheren Versuche richtig zu deuten, denn schon damals waren die richtigen Formeln für *Hydrocotoin* und *Methylhydrocotoin* aufgestellt. Die nun von Hesse dem Hydrocotoin gegebene Formel, welche von der von Ciamician und Hesse etwas abweicht, erscheint, so weit es sich um die Parastellung des freien Hydroxyls gegenüber dem Benzoyl handelt, nicht bewiesen. Das *Leucotin* wurde als ein Gemenge von Methylhydrocotoin und Methylprotocotoin erkannt, sollte Hesse dasselbe als Individuum aufrecht erhalten wollen, so müßte er neue Argumente beibringen. Es wird nicht in Abrede gestellt, daß möglicher Weise mitunter ein besonderer Stoff in der Paracotorinde vorhanden ist, welcher nahezu die Eigenschaften des Leucotins aufweist, über dessen Zusammensetzung weiß man aber dormalen nichts Genaueres. *Ld.*

O. Hesse. Untersuchungen von Cotorindenstoffen<sup>1)</sup>. — Hesse antwortet auf die Einwendungen von Ciamician und Silber und beschränkt sich auf folgende Punkte: 1. Gemische von Oxyleucotin und Benzoylhydrocoton sind dem *Leucotin* sehr ähnlich und können sogar dessen Schmelzpunkt haben, aber dieser ist nicht für alle Gemische gleich. Beim *Leucotin* hat Hesse dergleichen nie beobachtet. 2. Das *i*-Benzoylhydrocoton bildet mit dem vorher bekannten Benzoylhydrocoton und dem Oxyleucotin aus verdünntem Alkohol Krystallisationen, die im Aeußeren dem *Leucotin* gleichen, bei etwa 97° schmelzen, aber leicht als Gemenge erkannt werden. 3. Die Analysen des bei 100° getrockneten Paracotoins stimmen besser zu der von Ciamician und Silber gebrauchten Formel, dieselbe wurde auch früher von Hesse und Jobst in Erwägung gezogen, damals gab die Zusammensetzung der Paracotoinsäure den Ausschlag. 4. Das von Jobst und Hesse dargestellte Bromparacotoin war zwar nicht absolut rein, lieferte aber befriedigende Resultate. 5. *Paracotoinsäure*. Dieselbe wurde in früheren Versuchen amorph, aber in recht gefälliger Form erhalten, später ist dies nicht mehr gelungen, die Darstellung hängt also von besonderen Bedingungen ab. 6. *Cotoin* und *Dicotoin*. In den erst verarbeiteten Cotorinden war als krystallisirender Bestandtheil fast nur *Cotoin* enthalten, in den

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2790—2795.

später verarbeiteten Rinden überwog Dicotoin, für medicinische Zwecke werden die beiden nicht getrennt. Cotorinde aus Venezuela enthält ein Cotoin von der Formel  $nC_7H_8O_2$ . In dem ätherischen Oel der Paracotorinde hat nun Hesse auch *Methyleugenol*<sup>1)</sup>, aber kein Cadinen nachgewiesen. Ld.

G. Goldschmidt und F. v. Hemmelmeyer. Ueber das Scoparin<sup>2)</sup>. — Das von Stenhouse<sup>3)</sup> zuerst aus *Spartium scoparium* dargestellte Scoparin hat die Molekularformel  $C_{20}H_{20}O_{10}$ . Mit Sicherheit ist ein Methoxyl in dieser Formel festgestellt. Da das Monacetylderivat basischer Eigenschaften entbehrt und nur durch anhaltendes Kochen mit Alkalien unter Verseifung gelöst wird, so verdankt das Scoparin seine sauren Eigenschaften gewiß nicht einer Carboxylgruppe, andererseits ist dadurch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe festgestellt. Man kann daher die Formel vorläufig, wie folgt, schreiben:  $C_{19}H_{16}O_3(OH)(O.CH_3)$ . Für die Anwesenheit mehrerer Hydroxylgruppen spräche die Thatsache, daß das Monoäthylderivat in Alkalien löslich ist und mit Eisenchlorid eine Reaction giebt, dagegen spricht das Fehlen dieser beiden Erscheinungen beim Acetylproduct. Das Scoparin ist kein Glycosid. Vom Scoparin existirt eine schwer lösliche Modification, welche auch nach der Formel  $C_{20}H_{20}O_{10}$  oder einem Vielfachen derselben zusammengesetzt ist; sie geht durch Lösen in alkalischen Laugen und Ausfällen mit Säure in das gewöhnliche Scoparin über. Ld.

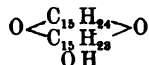
A. Gensz. Ueber die Cathartinsäure der Senna<sup>4)</sup>. — Nach A. Gensz geschieht die Darstellung der *Cathartinsäure*, des wirksamen Bestandtheils der Senna, in der Weise, daß man die mit heißem Wasser übergossenen Sennesblätter 24 Stunden stehen läßt, den Auszug dann im Vacuum eindampft und den Rückstand zweimal mit dem gleichen Volum 95proc. Alkohols durchschüttelt. Die alkoholischen Auszüge werden mit neutralem Bleiacetat gefällt, und der gut ausgewaschene Niederschlag in Alkohol suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, dann eine halbe Stunde am Rückflußkühler erwärmt, und vom Schwefelblei abfiltrirt, welches nochmals mit Alkohol extrahirt wird. Die alkoholischen Extracte werden dann mit Aether gefällt, und der Niederschlag in Alkohol gelöst und bei 50° eingetrocknet. Man erhält so die *Cathartinsäure* als rothbraune, durchscheinende, amorphe, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht, in

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 199, 75. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 14, 202—222. — <sup>3)</sup> JB. f. 1851, S. 571. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, II, 235; Pharm. Post 26, 281—282.

30- bis 40proc. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther sehr leicht lösliche Masse. Die Ausbeute beträgt ca. 6 bis 7 pro Mille. Das Präparat wirkt in Gaben von 0,1 bis 0,15 g nach ca. fünf Stunden abführend, und zwar schmerzlos und sicher. *Wt.*

J. F. Tocher. Weitere Mittheilungen über Sesamin<sup>1)</sup>. — Wird Sesamöl mit Essigsäure oder Alkohol geschüttelt, so geht ein krystallinischer Körper in Lösung, der *Sesamin* genannt wurde. Die reine Substanz schmilzt bei 118° und ist nach der Formel  $C_{18}H_{18}O_5$  zusammengesetzt. Starke Salpetersäure löst Sesamin, eines der Oxydationsproducte ist Pikrinsäure. In Berührung mit Salpeterschwefelsäure nimmt Sesamin erst eine grüne, dann eine rothe Färbung an. Dies ist die charakteristische Reaction des Sesamöles, welche also dem Sesamin angehört. *Ld.*

W. H. Gintl. Ueber das Urson<sup>2)</sup>. — Das in den Blättern von *Arbutus uva ursi* enthaltene *Urson* hat die Formel  $C_{30}H_{48}O_3$ . Von den drei Sauerstoffatomen gehört eins einer Hydroxylgruppe an, die anderen sind weder Aldehyd- noch Ketonsauerstoffe, denn es gelingt nicht, Oxim oder Hydrason darzustellen. Bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und mit Zinkstaub erhält man einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung eines Sesquiterpens, wodurch es wahrscheinlich wird, daß im Urson zwei Moleküle dieses Sesquiterpens durch zwei Sauerstoffatome verknüpft sind, wonach man zu folgender Structurformel des Ursons gelangt:



*Ld.*

W. Seifert. Ueber Vitin und den Wachskörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben und deren Hybriden<sup>3)</sup>. — Verwendet wurden mehrere amerikanische Traubensorten. Die von den Kämmen abgeschnittenen Beeren wurden mit Chloroform behandelt, die goldgelb gefärbte Flüssigkeit durch Destillation vom Chloroform befreit, worauf ein fester, gelblichbrauner, balsamisch riechender Rückstand resultirte. 72,7 kg Beeren lieferten 38,4 kg Rückstand. Aus diesem wurde zunächst eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz abgeschieden, welche *Vitin* genannt wird. Das Vitin ist in heißem Alkohol leicht löslich, rechtsdrehend, schmilzt bei 250 bis 255° und ist nach der Formel  $C_{20}H_{32}O_2$  zusammengesetzt; es giebt mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure eine purpurrothe Lösung, die in

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 591—592. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 14, 255—269. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 719—737.



starker Verdünnung fluorescirt. Verdampft man Vitin mit Salzsäure und Eisenchlorid zur Trockne, so tritt zuerst Roth-, dann Blauviolett-färbung ein, wie beim Cholesterin. Das Vitin liefert ein Monoacetylderivat, enthält demnach eine Hydroxylgruppe. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert das Vitin eine ätherlösliche Substanz, die durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt wird. Es wurden Salze des Vitins mit Ammon, Calcium, Kupfer, Blei und Silber dargestellt, aus deren Untersuchung hervorgeht, daß das Vitin nur saure Salze zu bilden scheint. Dieselben Verhältnisse, wie sie sich bei den Traubenbeeren amerikanischer Rebensorten ergeben haben, scheinen auch bei den Früchten von *Vitis vinifera* vorzukommen. Die neben dem Vitin im Chloroformauszuge der Weinbeeren enthaltene Wachssubstanz besteht wahrscheinlich größtentheils aus solchen Verbindungen, welche einerseits dem Cerylalkohol und Myricylalkohol, andererseits der Palmitin- und Cerotinsäure nahestehen.

Ld.

### Farbstoffe unbekannter Constitution.

J. Herzig. Notiz über Methylbrasilin<sup>1)</sup>. — Das von Schall und Dralle<sup>2)</sup> dargestellte *Methylbrasilin* wurde von diesen als Tetramethylderivat angesehen. Nach Herzig's Berechnungen stimmen jedoch die Zahlen, ebenso wie die Methylbestimmung nach Zeisel, auf ein Trimethylderivat. Ein Versuch, dieses Methylbrasilin zu acetylire, um eine etwaige vierte Hydroxylgruppe nachzuweisen, hat noch zu keinen bestimmten Resultaten geführt.

Ldt.

A. H. Church. Turacin, ein merkwürdiger thierischer, kupferhaltiger Farbstoff<sup>3)</sup>. — Das Turacin ist in Wasser löslich; es ist ein Colloid und quillt mit der 600fachen Menge Wasser zu einer festen Masse auf. Durch geringe Mengen von Salzen wird es aus seinen wässerigen Lösungen gefällt. Bis jetzt ist außer dem Turacin nur eine Kupfer enthaltende Verbindung aus dem Thierreiche isolirt worden, der von Fredericq *Hämocyanin* genannte Körper. In den Bananen, welche die hauptsächlichste Nahrung der Turakos bilden, wurden Spuren von Kupfer nachgewiesen. Die Federn eines Vogels enthalten ca. 0,129 g Turacin, was 0,009 g Kupfer entspricht. Bei allen Turacinvögeln kommt dieser Farbstoff

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 14, 56—58. — <sup>2)</sup> Ber. 20, 3365; 21, 3009; 22, 1547.  
— <sup>3)</sup> Chem. News 68, 32; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 379.

nur an den roth gefärbten Stellen der Federn vor. Das Turacin ist gleichmälsig in dem Bart, dem Schaft und den Fäserchen der gefärbten Stellen vertheilt. In einigen Arten von Turacus und Gallivex hat Krukenberg einen grünen Farbstoff, das *Turacoverdin*, nachgewiesen, welches wahrscheinlich mit dem Farbstoff identisch ist, in welchen Turacin an feuchter Luft oder beim Erhitzen mit Alkali übergeht. Wr.

E. H. Rennie. Die färbenden Bestandtheile von Drosera Whittakeri<sup>1)</sup>. — Die schon früher<sup>2)</sup> erhaltenen zwei Farbstoffe wurden neuerdings dargestellt und genauer studirt. Der *schwerer lösliche Farbstoff* besitzt eine Zusammensetzung, welche nach den Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung der Formel  $C_{11}H_3O_5$  entspricht. Derselbe liefert ein *Triacetylderivat*, welches indessen meist mit 1 Mol. Krystallessigsäure krystallisirt, das bei 120 bis 130° entweicht. Das reine Triacetylderivat schmilzt bei 153 bis 154°, das krystallessigsäurehaltige bei 137 bis 138°. Der Farbstoff liefert bei der Behandlung mit Soda ein *Mononatriumsalz*,  $C_{11}H_7O_5Na + 2H_2O$ , welches mit Aetznatron ein *Dinatriumsalz*,  $C_{11}H_6O_5Na_2 + H_2O$ , giebt. Die Lösung des Mononatriumsalzes liefert mit Chlorcalcium ein *Calciumsalz*,  $(C_{11}H_7O_5)_2Ca + 3H_2O$ , mit Silberlösung jedoch keine Fällung. Durch Oxydation mit Dichromatmischung wurde aus dem Farbstoff nur Essigsäure, mit Salpetersäure nur Oxalsäure gewonnen. Das *Reductionsproduct*,  $C_{11}H_{10}O_5$ , des Farbstoffes lieferte ein bei 204 bis 205° schmelzendes, noch nicht näher untersuchtes *Acetylderivat*. Der *leichter lösliche Farbstoff*,  $C_{11}H_8O_4$ , wurde durch das Acetylderivat gereinigt und schmolz dann bei 174 bis 175°. Er liefert ein *Diacetylderivat* in gelben Nadeln vom Schmelzpt. 109 bis 110°. Die Natriumverbindung des Farbstoffs ist leicht löslich und konnte nicht in analysirfähige Form gebracht werden. Bei der Oxydation mit Dibromat und Schwefelsäure entstand im Wesentlichen Essigsäure; in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (Tetrachlorkohlenstoff) oxydirt, bleibt scheinbar der Farbstoff grösstentheils unangegriffen, doch ist nun der Schmelzpunkt auf 178° erhöht und die Farbe anstatt roth gelb. — Wahrscheinlich sind diese zwei Farbstoffe als Hydroxyderivate eines Methylnaphtochinons aufzufassen. Sd.

A. et P. Buisine. Fabrication des extraits de bois tinctoriaux<sup>3)</sup>. — Die von Mafat im Bulletin de la Société industrielle

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1083—1089. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 2306. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 265—277:

de Mulhouse beschriebenen Methoden zur Fabrikation der verschiedenen *Farbholzextracte* werden im Auszuge wiedergegeben. *Ld.*

Wells. Verfahren zur Extraction des Farbstoffes aus Cam-pêcheholz<sup>1)</sup>. Franz. Pat. Nr. 227 650 vom 6. Febr. 1893. — Der flüssige *Campecheholzextract* wird erhitzt, mit 5 Proc. Alkalinitrit versetzt und zur Trockne verdampft. Die Temperatur soll hierbei 60° nicht übersteigen. Die trockene Masse wird zerrieben und so ein in Wasser lösliches Pulver erhalten. *Sd.*

T. Bogomolow. Methoden der quantitativen Bestimmung des Urobilins im Harn<sup>2)</sup>. — T. Bogomolow<sup>2)</sup> beschrieb zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des *Urobilins* im Harn. Die erste Methode mittelst des Spectroskopes besteht darin, dass man zu einer abgewogenen Harnmenge so lange  $\frac{1}{100}$ -Normal-Alkalilauge zusetzt, bis Lackmuspapier neutrale Reaction zeigt, und dann mit großer Vorsicht Alkali bis zur Grünfärbung zutropfelt. Das Spectroskop zeigt dann den Absorptionsstreifen des alkalischen Urobilins. Die zweite Methode ohne Spectroskop ist die, dass man zum Harn so lange Alkali zusetzt, bis die Acidität stark abnimmt, und dann Chloroform hinzufügt. Ist neutrale Reaction eingetreten, so setzt man einige Tropfen Kupfervitriol- oder Chlorzinklösung zu, wobei Rothfärbung eintritt. Man wiederholt jetzt den Versuch bis zur neutralen Reaction, filtrirt ab, versetzt mit Alkali bis zur Grünfärbung und berechnet die Zahl der Cubikcentimeter  $\frac{1}{100}$ -Normal-Alkalilauge, welche verbraucht wurden, um die neutrale Reaction in die alkalische überzuführen. Diese Zahl giebt, mit 0,00063 multiplicirt, den Urobilinhalt an. *Wf.*

J. L. W. Thudichum. The action of Benzoic Chloride on Urine in presence of Alkali. Formation of Benzoic Derivatives of Urochrome<sup>3)</sup>. — Harn wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und von den Phosphaten abfiltrirt. Zu je 1 Liter desselben werden alsdann 50 ccm Benzoylchlorid zugesetzt. Diese Mischung wird unter stetem Umrühren stark gekühlt, wobei man darauf achten muss, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. Es scheidet sich ein gelblichweifser halbfester Niederschlag aus, der durch Behandeln mit Alkohol in drei Theile zerlegt werden kann, eine ölige, in kaltem Alkohol lösliche Substanz, einen festen, in heissem Alkohol löslichen Körper und eine geringe Menge, die in siedenden

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 247. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 158. —

<sup>3)</sup> Chem. News 68, 275.

dem Alkohol unlöslich ist. Das Oel und die festen Bestandtheile sind wahrscheinlich Gemische von verschiedenen Benzoylderivaten des *Urochroms*, des färbenden Bestandtheiles des Harnes und von verschiedenen im Harn enthaltenen Alkoholen. Das Gemisch der festen Urochromderivate enthält zwischen 58,9 und 63,2 Proc. Kohlenstoff, 5 Proc. Wasserstoff und zwischen 3 und  $1\frac{1}{2}$  Proc. Stickstoff. Hieraus schließt Verfasser, daß man es mit Gemischen von Polybenzoylderivaten zu thun habe, da im Urochrom 12 Proc. Stickstoff enthalten sind. Die festen Benzoylverbindungen können durch Eindampfen der alkoholischen Lösung fractionirt krystallisirt werden. Auf diese Weise kann man einen in siedendem Alkohol unlöslichen festen Bestandtheil („unlöslicher Ester“), in heißem Alkohol lösliche Nadeln („Nadelester“) und in kaltem Alkohol lösliche, dem Cholesterin ähnliche Blättchen („cholesterinartiger Ester“) isoliren. Die Mutterlauge enthält größtentheils die öligen Benzoylderivate des Urochroms. Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine wässrige Urochromlösung (nach der Eisenchloridmethode hergestellt) wurden feste Benzoylderivate erhalten, die 1,77 Proc. Stickstoff enthielten. Dasselbe Resultat erhielt man, wenn man Harn mit Phosphorwolframsäure fällte, mit Hülfe von Baryt zerlegte und den Rückstand mit Alkohol extrahirte. Mischt man die alkoholische Lösung mit Quecksilberchlorid, so erhält man einen Niederschlag, der Urochrom und andere Basen enthält. Zerlegt man denselben mit Schwefelwasserstoff, so erhält man eine Lösung, aus der mit Benzoylchlorid und Natronlauge Benzoylderivate des Urochroms ausfallen. Dieselben Urochromderivate erhält man, wenn man den in angesäuertem Harn durch Phosphorwolframsäure oder Phosphormolybdänsäure erhaltenen Niederschlag in Natronlauge löst und Benzoylchlorid zusetzt. Aus diesen Thatsachen schließt Verfasser, daß Urochrom gleichzeitig Alkohol und Base ist. — Die Benzoylderivate des Urochroms werden durch concentrirte Alkalien verseift, aber das freie Urochrom wird namentlich in der Wärme größtentheils zersetzt. Eine geringe Menge kann jedoch durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Phosphorwolframsäure und Zerlegung des Niederschlages durch Baryumcarbonat wieder gewonnen werden. Werden die Urochromderivate durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verseift, so wird das Urochrom unter Bildung von Uropittin und anderen Urochromharzen, Uromelamin und Omicholin genannt, zersetzt. Urochrom sowohl wie sein Zersetzungsproduct, das Uromelamin, enthalten Stickstoff, sind also keine Kohlenhydrate. — Der cholesterinartige Benzoö-

säureester hat die Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}O_8$ . Mit verdünnter Schwefelsäure verseift, giebt er 50 Proc. Benzoësäure neben einer harzigen Substanz. Der Ester enthält nur eine Spur Stickstoff und ist wahrscheinlich ein Alkoholderivat. Verfasser erhielt kein zuckerartiges Benzoylderivat. *Bru.*

Heinrich Rosin. Ein Beitrag zur Lehre von den Harnfarbstoffen <sup>1)</sup>. (Ueber das sogenannte Urorosein, Harnrosa.) Wenn man Harn mit Salpetersäure oder mit einem Ueberschufs von anderer Mineralsäure (nicht  $CrO_3$ ) erwärmt, so bildet sich eine röthliche Färbung, die in dem mit Bleizucker oder Thierkohle entfärbten Harne noch deutlicher zu sehen ist. Der Farbstoff, welchen Rosin *Harnrosa* nennt, bildet sich in gröfserer Menge aus einer ungefärbten chromogenen Substanz durch das gleichzeitige Einwirken von einer Mineralsäure mit dem Oxydationsmittel (Chlorwasser). Es tritt zunächst die Indigobildung ein, aus welchem das Harnrosa entsteht. Der Farbstoff ist in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester unlöslich, dagegen leicht löslich in Amylalkohol. Der Farbstoff hat die Eigenschaften einer Säure und ist identisch mit dem *Urorosein* von Nencki und Sieber <sup>2)</sup>. Das Harnrosa kommt in normalen Harnen nur in geringen Mengen vor, gröfsere Mengen sind in den pathologischen Harnen gefunden worden. *Wr.*

A. Berkenheim. Untersuchung eines Körpers aus Santalum Praesii <sup>3)</sup>. — Der neu gewonnene Körper, dem die Formel  $C_{15}H_{24}O_2$  zukommt, krystallisirt in rothen Prismen, die bei 101 bis 103° schmelzen. Sein Essigsäureester schmilzt bei 68,5 bis 69,5° und krystallisirt in grofsen, sechsseitigen Tafeln. Phosphorpentachlorid wirkt auf den Körper nicht ein, Phosphortrichlorid bildet mit ihm das Chlorid  $C_{15}H_{23}OCl$ . Dasselbe bildet kleine Krystallblättchen, die bei 119 bis 120,5° schmelzen. Durch Oxydation mittelst Permanganat wurde eine nicht krystallisirte Säure erhalten, deren Silbersalz der Formel  $C_7H_{13}O_2Ag$  entspricht. *Mt.*

Eduard Schunck und Léon Marchlewski. Supplementary Notes on Madder Colouring Matters <sup>4)</sup>. — Das schon früher aus der Krappwurzel isolirte Rubiadin haben die Verfasser einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Dasselbe ist als Glucosid in dem Krapp enthalten und wurde auf folgende Weise isolirt: Der mit heifsem Wasser erhaltene Extract wurde mit Bleiacetat

<sup>1)</sup> D. M. W. 19, 51; Ref. in Chem. Centr. 64, I, 487—488. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 44, I, 75. — <sup>3)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 688—690; Chem. Centr. 64, I, 986. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. J. 63, 969—974.

gefällt; aus dem Filtrat wurde mit Ammoniak ein rother Niederschlag erhalten, der in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach Entfernung der überschüssigen Säure mit Blei und des Bleis mit Schwefelwasserstoff, eingedampft, angesäuert und gekocht wurde. Beim Kochen schlug sich allmählich eine dunkelgrüne Masse nieder, die mit kochendem Alkohol zum Theil aufgenommen wurde und durch Zusatz von alkoholischem Bleiacetat vom Alizarin befreit wurde. Die gelbe Lösung wurde dann zur Trockne eingedampft, mit Wasser etwas gewaschen und mit Barytwasser gekocht, wobei das wenige freie Rubiadin gelöst wurde, während die Baryumverbindung des Glucosids ungelöst zurückblieb. Durch Ansäuern, Filtriren, Auflösen in Alkohol und Auskrystallisiren wurde das Glucosid in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp.  $270^{\circ}$  (unter Zersetzung) erhalten, die schwer in Wasser, leichter in organischen Lösungsmitteln löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und unter langsamer Zersetzung auf. Aus alkoholischer Lösung fällt Kupferacetat es als ziegelrothen Niederschlag. Seine Zusammensetzung entspricht nach Analyse  $C_{21}H_{20}O_9$ , ist demnach aus 1 Mol. Glucose und 1 Mol. Rubiadin zusammengesetzt, was auch durch quantitative Bestimmung der Zersetzungsproducte erwiesen wurde. Ferner wurde das Acetylderivat mit Essigsäureanhydrid und Acetat dargestellt und als hellgelbes Product vom Schmelzp.  $237^{\circ}$  erhalten. Die Zusammensetzung ist nach  $C_{31}H_{30}O_{14}$ . Dafs es in der That ein Pentaderivat ist, wurde durch Zersetzung mit Schwefelsäure bewiesen, indem in der auf ein bestimmtes Volum gebrachten Flüssigkeit zuerst die Schwefelsäure und dann die Gesamtsäure bestimmt wurde. Das Resultat entsprach obigen Angaben. Der mit Barytwasser erhaltene rothe Lack enthält 2 Mol. Glucosid und 1 Mol. Baryt. Das Rubiadin wurde aus dem Glucosid durch Erwärmen mit Schwefelsäure erhalten. Aus Alkohol, dann Benzol umkrystallisirt, bildet es glänzende, helle Nadeln, die bei  $290^{\circ}$  schmelzen und etwas höher erhitzt sublimiren. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser und Schwefelkohlenstoff. Die gelbe, schwefelsaure Lösung zeigt im Absorptionsspectrum einen Streifen im Roth. Seine alkoholische Lösung giebt mit Kupferacetat einen braunen Niederschlag. Seine alkalischen Lösungen sind roth. In kochendem Kalkwasser löst es sich nicht. Seine Zusammensetzung nach  $C_{15}H_{10}O_4$  bewiesen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung. Es ist wahrscheinlich ein Methylderivat des Purpuroxanthins, obgleich eine solche Verbindung einen niederen Schmelzpunkt haben sollte. *Ldt.*

A. G. Perkin und J. J. Hummel. Die färbenden und anderen Bestandtheile der Chaywurzel<sup>1)</sup>. — Die Chaywurzel oder Chayaver ist die Wurzel von *Oldenlandia umbellata* Linn. (Rubiaceae). Die Extraction der Wurzel wurde mit schwefliger Säure, mit Kalkwasser und mit Alkohol vorgenommen. Extraction mit schwefliger Säure: Es liefsen sich so *Chlororubin*<sup>2)</sup>, *Alizarin*, zwei *Dimethyläther des Anthragallols* (A und B) und zwei *Monomethyläther des Alizarins* gewinnen. Der Dimethyläther A des Anthragallols bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 209°; er liefert ein an der Luft zersetzliches Ammoniumsalz in rothen Nadeln, ein wenig lösliches Baryumsalz und eine *Monacetylverbindung*, welche blafsgelbe Prismen vom Schmelzp. 213 bis 214° bildet. Mit Salpetersäure oxydirt, entsteht aus diesem Dimethyläther Phtalsäure; die Destillation mit Zinkstaub ergab Anthracen. Die Reduction mit Zinkstaub und Alkali erwies das Vorhandensein eines Anthrachinonderivates; beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 180° entstand Anthragallol. Die Behandlung mit Jodwasserstoff ergab, dafs ein Dimethyläther vorlag. Bei der Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure bei 150° oder beim Schmelzen mit Kali wurde ein *Monomethyläther des Anthragallols*,  $C_{15}H_{10}O_5$ , in orangerothern Nadeln erhalten, welcher sich in concentrirten Alkalilaugen mit rein blauer Farbe löst. Der Dimethyläther B des Anthragallols krystallisirt in gelben, bei 225 bis 227° schmelzenden, schwer sublimirbaren Blättchen. Seine Salze sind leichter löslich als jene des Dimethyläthers A. Sein *Monacetylderivat* krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 175°. Im Uebrigen zeigt er dasselbe Verhalten wie der Dimethyläther A. Der eine *Monomethyläther des Alizarins*,  $C_{15}H_{10}O_4$ , schmilzt bei 178 bis 179° und krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in langen, orangefarbenen Nadeln, enthaltend 1 Mol. Krystallwasser. Sein Ammoniumsalz krystallisirt in rothen Nadeln, welche sich beim Liegen an der Luft zersetzen. Erhitzen mit Kali, Schwefelsäure oder Salzsäure führt den Methyläther in Alizarin über. Jodwasserstoffbehandlung zeigt die Anwesenheit einer Methylgruppe an. Das *Monacetylderivat* bildet gelbe, bei 209 bis 210° schmelzende Nadeln. Der zweite *Monomethyläther des Alizarins* ist identisch mit dem von Schunk<sup>3)</sup> erhaltenen Körper. Wurde die mit schwefliger Säure behandelte Wurzel mit kochendem Kalkwasser ausgezogen, so gingen neben dem Dimethyläther B des

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1160—1184. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. (N. F.) 55, 385. —

<sup>3)</sup> Chem. News 27, 171.

Anthragallols noch zwei gelbe Substanzen in Lösung. Die eine dieser Substanzen erwies sich als *m-Hydroxyanthrachinon* (Schmelzpunkt 301 bis 302°), welches ein in fast farblosen Nadeln krystallisirendes, bei 157° schmelzendes *Acetylderivat* gab. Die andere Substanz krystallisiert aus Essigsäure in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142° und liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure Alizarin. Alkohol entzog der Wurzel neben *Rubierthrinensäure*, Alizarin, Rubichlorsäure, Zucker und Wachs drei gelbe Substanzen, welche sich als die Dimethyläther A und B des Anthragallols und als der Methyläther des Alizarins erwiesen. Das *Wachs* ( $C_{10}H_{18}O$ )<sub>n</sub> ist farblos und schmilzt bei 87 bis 88°; daneben findet sich eine ganz geringe Menge eines nicht krystallisirenden, bei 80° schmelzenden Wachses. — Aus Krapp liefs sich mit schwefliger Säure eine kleine Menge gelber Körper entziehen, unter welchen sich jedoch die aus der Chaywurzel dargestellten nicht vorfanden. Morindawurzel ergiebt bei gleicher Behandlung das *Morindon*,  $C_{15}H_{10}O_5$ , von Thorpe und Smith<sup>1)</sup>. Die javanische Wurzel „*Wongkoudu*“ enthält Alizarin, Rubichlorsäure und gelbe, noch nicht näher untersuchte Substanzen. *Sd.*

A. G. Perkin und J. J. Hummel. Die Farbstoffe aus *Rubia sikkimensis* <sup>2)</sup>. — Diese in Indien zum Rothfärben benutzte Pflanze enthielt *Purpurin*, *Mungistin* (*Purpuroxanthincarbonsäure*), *Purpuroxanthin* und einen in scharlachrothen Nadeln krystallisirenden, bei 201° schmelzenden Körper  $C_{15}H_8O_6$ . In *Rubia mungista* wurden die zwei letzteren Körper auch aufgefunden. *Sd.*

Pietro Bartolotti. *Kamala e rottlerin* <sup>3)</sup>. — Die von der *Rottlera tinctoria* stammende Droge *Kamala* enthält das schon von Anderson<sup>4)</sup> dargestellte *Rottlerin*; dieses liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Sodalösung ein *Dibenzoylrottlerin*, und bei der Einwirkung von Phenylhydrazin ein Hydrazon. Die Analyse dieser beiden Derivate macht die Formel  $C_{11}H_{10}O_3$  für das Rottlerin wahrscheinlicher, als die Formel  $C_{18}H_{16}O_5$ . *Ld.*

A. G. Perkin. The constituents of the indian dye stuff *Kamala*. I <sup>5)</sup>. — *Kamala* ist ein in Indien zur Gelbfärbung von Seide und auch als Bandwurmmittel angewandter Pflanzenstoff. Der vom Verfasser und seinem Bruder aus *Kamala* erhaltene Körper *Mallotoxin* <sup>6)</sup> erwies sich identisch mit dem *Rottlerin* von Anderson<sup>7)</sup>. — Bei der Extraction mit Aether liefert *Kamala*

<sup>1)</sup> JB. f. 1888, S. 2363. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1157—1160. — <sup>3)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [6] 2, II, 571—576. — <sup>4)</sup> JB. f. 1855, S. 669. — <sup>5)</sup> Chem. Soc. J. 63, 975—990. — <sup>6)</sup> JB. f. 1886, S. 2211. — <sup>7)</sup> JB. f. 1855, S. 669.



ein dunkelbraunes harziges Product, aus dem sich sechs verschiedene Substanzen isoliren ließen: *Rottlerin*, *Isorottlerin*, ein *Wachs*, ein *Harz von hohem* und *eines von niedrigem Schmelzpunkte*, sowie Spuren eines krystallinischen gelben *Farbstoffs*. Von diesen Stoffen sind Isorottlerin und das höher schmelzende Harz in Schwefelkohlenstoff nicht löslich. Ein in geringer Menge in Kamala enthaltenes Oel, das ihm beim Erwärmen einen charakteristischen Geruch verleiht, kann durch Wasserdampf leicht entfernt werden. — *Rottlerin*, der Hauptbestandtheil der Kamala, wird am besten durch Eindampfen der Schwefelkohlenstofflösung erhalten; es krystallisirt in dünnen, lachsfarbenen Tafeln vom Schmelzpt. 191 bis 191,5° und hat die Formel  $C_{11}H_{10}O_3$  oder  $C_{18}H_{16}O_5$ . Die ersten Rohextracte von Rottlerin sind durch einen krystallisirten Farbstoff gelb gefärbt, von dem sie durch Umkrystallisiren aus Toluol bzw. Chloroform befreit werden. Reines Rottlerin ist niemals gelb; es ist leicht löslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Aetzkali auf 150° liefert es Essigsäure, einen amorphen Körper und Benzoëssäure; dieselben Zersetzungsproducte neben Benzaldehyd entstehen bei der Oxydation von Rottlerin mittelst Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung von Rottlerin braun; kalte concentrirte Schwefelsäure, Chromsäureanhydrid, Brom in Chloroform wirken zersetzend. — Bei der Behandlung mit kalter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 giebt Rottlerin neben Oxalsäure zwei neue Säuren, die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol leicht trennen lassen. Die eine derselben krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpt. 282° und entspricht der Formel  $C_{17}H_{14}O_9$ . Sie sublimirt unter theilweiser Zersetzung, ist fast unlöslich in Benzol, kaum löslich in Methylalkohol und Aether, leichter in Alkohol und Essigsäure. Aus der Zusammensetzung ihres Silbersalzes,  $C_{17}H_{12}O_9Ag_2$ , das aus dem Ammoniaksalz, farblosen Tafeln, auf Zusatz von Silbernitrat in Form eines weissen Niederschlages erhalten wurde, ergiebt sich die zweibasische Natur dieser Säure. Die zweite Säure hat die Zusammensetzung  $C_{17}H_{16}O_9$ , schmilzt bei 226°, sublimirt unter theilweiser Verkohlung und krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen Nadeln, die sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure sind. Durch heisse Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 werden beide Säuren in eine zweibasische Säure der Formel  $C_{13}H_{10}O_9$  verwandelt, die auch bei directer Einwirkung von kochender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 auf Rottlerin entsteht. Diese Säure krystallisirt aus Benzol in schönen dünnen Tafeln, schmilzt

bei  $232^{\circ}$  und sublimirt ohne Zersetzung. Aus dem Ammoniumsalz der Säure, das in farblosen Tafeln krystallisirt, wurde mittelst Silbernitrat das Silbersalz von der Zusammensetzung  $C_{13}H_3O_3Ag_2$  in Form eines weissen Niederschlages erhalten. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid giebt Rottlerin ein *Diacetylproduct*,  $C_{11}H_8O_3$  ( $C_2H_3O$ )<sub>2</sub>, eine gelbliche, krystallinische Masse. Dieselbe erweicht bei  $100^{\circ}$ , schmilzt bei  $130$  bis  $135^{\circ}$ , ist löslich in heissem Methylalkohol und Aether, und zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali. — Das Molekulargewicht des Rottlerins wurde nach der Siedepunktmethode zu 485 gefunden. — Das *Harz vom niedrigen Schmelzpunkte* ist eine dunkelrothe Masse von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_3$ , die unter  $100^{\circ}$  schmilzt. In seinem Rohzustande enthält es noch Spuren von Wachs und ätherischem Oel, von denen es leicht durch Behandlung mit Aetznatron, Aether, Barytwasser und Salzsäure befreit wird. Es ist sehr ähnlich dem Rottlerin, auch in seinem Verhalten gegen kalte concentrirte Schwefelsäure, gegen Alkali etc., ist aber kein Methyläther desselben, was wohl aus seiner Zusammensetzung gefolgert werden könnte, da es mit Jodwasserstoff kein Jodmethyl abspaltet. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure liefert das Harz die auch aus Rottlerin erhaltene zweibasische Säure  $C_{13}H_{10}O_9$ , während kalte Salpetersäure keine krystallisirten Producte giebt. — Der gelbe, krystallisirte *Farbstoff* bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzp.  $192$  bis  $193^{\circ}$  und scheint dem Rottlerin sehr nahe zu stehen, unterscheidet sich aber von diesem durch seine geringere Löslichkeit in Toluol, Chloroform und Essigsäure. Aus 1 kg Kamala konnte nur 0,1 g dieses Farbstoffes gewonnen werden, weshalb er bisher nicht näher untersucht werden konnte. Das *Wachs*, durch Extraction mit Methylalkohol, Essigsäure und Petroläther gereinigt, stellt eine farblose, anscheinend krystallisirte Masse vom Schmelzp.  $82^{\circ}$  dar. Vielleicht ist es identisch mit dem *Cetylcerotinat*,  $C_{54}H_{108}O_2$ , das ebenfalls bei  $82^{\circ}$  schmilzt, doch weisen die Analysenzahlen auf die Formel  $C_{28}H_{54}O_2$  hin. Anderson hatte Werthe gefunden, die der Zusammensetzung  $C_{20}H_{34}O_4$  entsprechen. — Aus dem Aetherextract der Kamala wurde isolirt: 1. *Isorottlerin*,  $C_{12}H_{12}O_3$ , das sich vom Rottlerin hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform unterscheidet. Aus einem Gemisch von Aether und Chloroform krystallisirt es in Gruppen von kleinen, durchsichtigen Tafeln, die bei  $198$  bis  $199^{\circ}$  schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung braunschwarz. Mit Alkali entwickelt das Isorottlerin keinen Benzaldehyd, mit

kochender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 liefert es ebenfalls die zweibasische Säure  $C_{13}H_{10}O_9$ , dagegen ließen sich die Säuren  $C_{17}H_{14}O_9$  und  $C_{17}H_{16}O_9$  aus ihm nicht gewinnen. — Ebenfalls unlöslich in Schwefelkohlenstoff ist ferner das *Harz von hohem Schmelzpunkt*, das aus den Mutterlaugen des Isorottlerins gewonnen wurde. Es ist eine amorphe, hellgelbe Masse von der Zusammensetzung  $C_{13}H_{12}O_4$ , sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Im Capillarrohre dunkelt es bei  $120^\circ$  und schmilzt bei  $150^\circ$ . Gegen Alkali verhält es sich auch wie Rottlerin, liefert mit kochender Salpetersäure auch die bei  $232^\circ$  schmelzende Säure  $C_{13}H_{10}O_9$ . — Aufser diesen Stoffen und sehr viel Sand enthält Kamala noch geringe Mengen eines stark reducirenden Zuckers, der durch Extraction mit Wasser aus demselben gewonnen wurde, aber nicht rein erhalten werden konnte. Rh.

H. Harms. Der Farbstoff der „Poke Berries“, Früchte von *Phytolacca decandra* <sup>1)</sup>. — Zur Gewinnung des Farbstoffes werden die reifen Beeren mit Alkohol und dann mit Aether behandelt. Das erhaltene hell purpurrothe Pulver ist in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich, löst sich jedoch in Wasser mit schön rother Farbe auf; diese Lösung wird mit Alkalien gelb und auf nachherigen Zusatz von Säuren wieder roth. Starke oxydirende und reducirende Agentien entfärben die Lösung; auch kochende Salzsäure zerstört den Farbstoff. Fehling'sche Lösung wird durch den Farbstoff in der Wärme reducirt. Am Sonnenlichte verblasst der Farbstoff nicht. Er kann zur Erzeugung einer rothen Tinte oder als Indicator für Titrationsen verwendet werden. Aus dem angesäuerten alkoholischen Extract der Beeren konnte das *Phytolacein* von Claussen gewonnen werden. Sd.

Nienhaus. Die Bildung der violetten Pflanzenfarbstoffe <sup>2)</sup>. — Die Untersuchung an Früchten von *Solanum nigrum* lehrte, daß die Färbung durch Luftzutritt eingeleitet wird. Der Farbstoff der reifen, schwarzen Früchte ist in Alkohol, Aether, Chloroform unlöslich, wird jedoch auf Säurezusatz löslich; die saure Lösung ist violettroth, sie wird auf Zusatz von Ammoniak grün, auf Zusatz von kohlensaurem Ammon blauviolett. Der Farbstoff entsteht vielleicht dadurch, daß die aus dem Ammoniak und Kohlendioxyd der Luft gebildete Carbaminsäure die Farbenänderung des Grün in Violett bewirkt. Trocknet man die scharlachrothen Blumenblätter von *Papaver Rhoeas* an der Luft, so werden sie schmutzigviolett, trocknet man dieselben dagegen in einer mit

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 81. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 973–974.

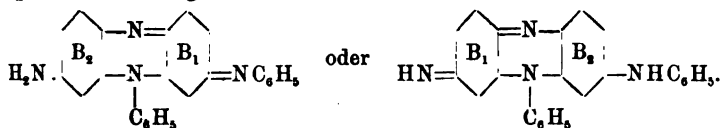
Schwefelsäure gewaschenen Luft, so tritt keinerlei Mißfärbung auf. Sauerstoff ist also nicht die Ursache des Farbenwechsels, sondern Ammoniak in Verbindung mit dem Kohlendioxyd der Luft.

Ld.

N. Passerini. Sopra una materia colorante rossa che può estrarsi delle Foglie della comune Saggina <sup>1)</sup>. — Auf den Blättern von *Sorghum vulgare* Pers. und *S. Saccharatum* Moench. zeigen sich sehr häufig rothe Flecken, die bacteriellen Ursprungs sein dürften. Der aus diesen Flecken dargestellte rothe Farbstoff, *Sorghin*, ist nach der Formel  $C_{45}H_{44}N_2O_5$  zusammengesetzt, er löst sich in wässerigem Ammoniak und in alkalischen Laugen, nur sehr wenig in Wasser.

Ld.

O. Fischer und E. Hepp. Zur Constitution der Mauveine <sup>2)</sup>. — Die nähere Untersuchung des bei der Einwirkung von Nitrosoanilin auf salzsaures Anilin erhaltenen violetten *Indulins* <sup>3)</sup> hat erwiesen, daß dieser Körper identisch ist mit *Phenomauvein*,  $C_{24}H_{18}N_4$  (Schmelzp. 246°). Weiter wurde gefunden, daß das aus Nitrosoanilin und Diphenyl-m-phenylendiamin gewonnene *B<sub>2</sub>-4-Anilidoindulin* <sup>4)</sup> ebenfalls identisch ist mit Phenomauvein. Die Bildungsweise dieses Körpers macht folgende Constitutionsformeln wahrscheinlich:



Das aus Nitrosodimethylanilin und Diphenyl-m-phenylendiamin entstehende *Indazin* <sup>5)</sup> ist ebenfalls als *Dimethylphenomauvein* anzusprechen. Der Unterschied zwischen Indulinen und Mauveinen beruht darauf, daß die Mauveine eine symmetrische, die sogen. Benzolinduline eine asymmetrische Structur besitzen.

Sd.

Durand, Huguenin u. Co. Darstellung blauer Farbstoffe aus Gallocyanin. D. R.-P. Nr. 65 000 <sup>6)</sup>. — An Stelle der im Hauptpatente Nr. 57 459 aufgeführten Amine läßt sich Gallocyanin mit noch anderen Aminen, wie Trimethylamin, Monopropylamin etc. zu analogen Farbstoffen vereinigen. Ihre blaue Schwefelsäurelösung schlägt auf Zusatz von Wasser in Bordeauxroth um.

Ldt.

Durand, Huguenin u. Co. Darstellung eines basischen Farbstoffes aus Gallocyanin. D. R.-P. Nr. 69 546 <sup>7)</sup>. — Gallocyanin liefert beim Erwärmen mit Aethylendiamin auf dem Wasserbade

<sup>1)</sup> Staz. speriment. agrar. ital. 25, 554—555. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 1194—1196. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1888, S. 1099. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 272, 315. — <sup>5)</sup> Daselbst, S. 314. —

<sup>6)</sup> Ber. 26, Ref. 70. — <sup>7)</sup> Daselbst, Ref. 849.

eine Farbbase, deren in Wasser lösliche Salze blaue Farbstoffe bilden. Die freie Base bildet einen dunkelvioletten Körper, der in Schwefelsäure und Eisessig mit blauer Farbe löslich ist. Die Färbung schlägt durch Wasserzusatz in Violett um. *Ldt.*

### Gerbstoffe. Pflanzensäuren.

F. H. Hänlein. Bakterien auf unseren Gerberinden und ihre Bedeutung<sup>1)</sup>. — Gerbebrühen aus Eichenrinde, Fichtenrinde und dergleichen erleiden während des Gerbprocesses neben quantitativen auch qualitative Veränderungen, besonders der für die Beschaffenheit des fertigen Leders so wichtigen Nichtgerbstoffe (Kohlenhydrate etc.). Bei der Zersetzung derselben scheinen Bakterien eine wichtige Rolle zu spielen. In der 1 mg Rinde entsprechenden Menge des kalten wässerigen Extractes schlesischer Eichenrinde fand Verfasser 60 000 Bakterien, besonders der Gattung *Bacillus* und *Mikrococcus*, sowie *Sarcina lutea*, ferner eine weiße Hefeart und zahlreiche Schimmelpilze. Die Mehrzahl dieser Bakterien wird durch Siedehitze getödtet; in der Praxis werden dieselben meist schon bei Darstellung der Extracte in den Bakterien vernichtet. Verfasser bespricht Fälle aus der Praxis, in denen der Gerber, wie z. B. bei der Unterleddergerberei, behufs rascher, starker Gährung unbewusst Bakterien züchtet, indem er nur kaltes Wasser zur Auslaugung der Lohe verwendet und die Brühe gegen Erwärmung schützt. *Rh.*

Henry Trimble und Josiah C. Peacock. Die Darstellung von Eichengerbstoffen mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung von Aceton als Lösungsmittel<sup>2)</sup>. — Zur Extraction von Tannin aus armem Rohmaterial erwies sich am geeignetsten *Aceton*. Man übergießt die gepulverte Rinde mit Aceton, läßt dasselbe 48 Stunden darüber stehen und dann abfließen und wäscht mit Aceton nach, bis halb so viel Liter abgefließen sind, als die Rinde in Kilo wiegt. Man destillirt, zuletzt unter vermindertem Druck, das Aceton ab, nimmt den Rückstand mit warmem Wasser auf, läßt abkühlen, filtrirt und verdünnt das Filtrat so lange mit Wasser, bis keine Anhydride mehr ausfallen. Das hellrothe Filtrat hiervon wird mehrmals mit Essigäther ausgeschüttelt, die Auszüge werden vereinigt, der Essigäther unter vermindertem

<sup>1)</sup> Tharander forstliches Jahrb. 43, 56; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 700—701. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 344; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1003.

Druck abdestillirt. Der Rückstand wird nochmals mit Wasser aufgenommen und die Behandlung mit Essigäther so lange wiederholt, bis der Destillationsrückstand des Essigäthers sich in Wasser klar löst. Zur Entfernung der letzten Spuren Essigäther löst man in alkoholhaltigem Aether, destillirt diesen ab, entfernt aus dem Rückstande durch Extraction mit absolutem Aether Harz und krystallinische Substanzen und erhält so ein nahezu reines, in Wasser leicht lösliches Product. Nach dieser Methode wurden die Rinden folgender Quercusarten extrahirt: *alba*, *coccinea*, *tinctoria*, *falcata*, *palustris*, *Prinus*, *bicolor*, *stellata*, *Phellos* und *rubra*. — Filtration der wässerigen Lösung des ersten Acetonrückstandes durch eine Schicht eines mittelst Bleizucker in einem Theile der Lösung hervorgerufenen Niederschlages ergab ein farblores Filtrat, aber grofse Verluste an Tannin. *Rh.*

v. Schroeder und A. Bartel. Zur Extraction der Gerbmaterien <sup>1)</sup>. — Zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes wird gewöhnlich das Rohmaterial in fein gepulvertem Zustande längere Zeit mit erneuten Wassermengen ausgekocht. Verfasser beweisen durch zahlreiche Analysen von Quebrachoholz, Fichtenrinde, Sumach, Eichenrinde etc., dafs das im Laboratorium zu Tharand gebräuchliche Verfahren, nach welchem etwa 5 bis 20 g der Gerbmaterien im Koch'schen Extractionsapparat bei einer Kochdauer von zwei Stunden einmal mit einem Liter Wasser extrahirt werden, für die Praxis vollständig ausreichenden Aufschlufs über den Werth des Rohmaterials giebt. Durch wiederholtes, erneutes Auskochen wird meist nur wenig über  $\frac{1}{2}$  Proc. der durch die erste Extraction ermittelten Gerbstoffmenge gewonnen. Rathsam ist es, stets das fein gepulverte Probematerial mit Wasser angefeuchtet einige Zeit, etwa über Nacht, stehen zu lassen, ehe man mit der eigentlichen Extraction beginnt. Vielfach sind unbefriedigende Resultate auch darauf zurückzuführen, dafs eine verhältnifsmäfsig zu grofse Menge Probematerial zur Anwendung gelangt. *Mt.*

W. Zopf. Eine neue krystallisirende Flechtensäure (Thamnolsäure <sup>2)</sup>). — Die Erdflechte *Thamnolia vermicularis* ist grauweif gefärbt. Diese Färbung rührt von *Thamnolsäure* her, welche in farblosen, mikroskopisch kleinen Kryställchen erhalten wird, die bei 202 bis 204° schmelzen. *Ld.*

Felix Klingemann. Ueber eine in der Natur vorkommende stickstoffhaltige Säure <sup>3)</sup>. — In der Meinung, dafs in dem *Poly-*

<sup>1)</sup> Dingl. pol. J. 289, 113—118. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 54—55. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 275, 89—91.

*porus igniarius Polyporsäure*<sup>1)</sup> enthalten sei, wurde versucht, dieselbe aus diesem Pilze zu gewinnen; dies gelang nicht, dagegen ergab sich, dafs in demselben eine stickstoffhaltige Säure enthalten ist, deren Zusammensetzung ausgedrückt wird durch die Formel  $C_{16}H_{39}N_3O_{16}$ . Ld.

## Alkaloide.

A. R. L. Dohme. The constitution of the alkaloids<sup>2)</sup>. — Es wird die Entwicklung der Ansichten über die *Constitution der Alkaloide* besprochen. Ld.

Neumann Wender. Die Furfurolreactionen der Alkaloide<sup>3)</sup>. — Durch Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure hatte man, wie bei verschiedenen anderen Substanzen, auch bei *Alkaloiden* charakteristische Farbenreactionen erzielt, später erkannte man, dafs diese Reactionen auf *Furfurolbildung* beruhen. Es wurden nun verschiedene Alkaloide mit Furfurol und Schwefelsäure geprüft, dabei ergab sich, dafs nur *Veratrin* und *Sabadillin* charakteristische Blaufärbung geben, während in den meisten anderen Fällen braune oder braungrüne Färbung auftrat. Die concentrirte Schwefelsäure scheint zunächst auf das Furfurol einzuwirken und erst das gebildete Product, vielleicht ein Condensationsproduct, giebt die Farbenreactionen. Ld.

E. Nickel. Ueber die Farbenreactionen der Alkaloide mit Furfurol oder furfurolbildenden Reagentien<sup>4)</sup>. — Nickel bemerkt, dafs die richtige Deutung der Farbenreactionen zwischen Kohlenhydraten, als furfurolbildenden Reagentien und Phenolen, sowie entsprechenden stickstoffhaltigen Verbindungen zuerst von ihm und Reinitzer richtig gedeutet wurde. Die Ansicht von Neumann Wender, dafs erst ein Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf Furfurol die Reaction hervorbringt, hält Nickel für unwahrscheinlich. Ld.

Wyndham R. Dunstan<sup>5)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über die *Alkaloide von Aconitum Napellus*. Nach derselben bildet das aus dem Aconitum Napellus gewonnene *Aconitin*,  $C_{33}H_{45}NO_{13}$ , im völlig reinen Zustande rhombische, bei 188 bis 189° schmelzende Prismen. Es löst sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol

<sup>1)</sup> JB. f. 1877, S. 797. — <sup>2)</sup> Pharm. J. 52, 551—552. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 17, 950—951. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 1008. — <sup>5)</sup> Pharm. J. Trans. 52 (3. Serie. Bd. 23), 765.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Tabellarische Uebersicht der Mineralien

nach ihren kristallographisch-chemischen Beziehungen geordnet

von P. Groth.

Vierte, vollständig neu bearbeitete Auflage.

4. geh. Preis 7 *M.*

---

## Die Chemie der Zuckerarten.

Von Dr. Edmund O. von Lippmann,

Direktor der Zuckerraffinerie Halle zu Halle a. S.

Zweite völlig umgearbeitete Auflage

der vom Vereine für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches

mit dem ersten Preise gekrönten Schrift:

Die Zuckerarten und ihre Derivate.

gr. 8. Preis geh. 15,50 *M.*, geb. 17,50 *M.*

---

## Die Nichtzuckerstoffe der Rüben

in ihren Beziehungen

zur Zuckerfabrikation

von Dr. A. Rümpler.

gr. 8. Preis geh. 12 *M.*, geb. 13,50 *M.*

---

## Gasanalytische Methoden

von Dr. Walther Hempel,

Professor an der technischen Hochschule zu Dresden.

Dritte Auflage. Mit 127 Abbildungen. 8. Preis geh. 8 *M.*, geb. 10 *M.*

---

## Physikalisches Praktikum

mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen

Methoden von

Eilhard Wiedemann und Hermann Ebert.

Vierte verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 366 eingedruckten

Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 10 *M.*, geb. 11 *M.*

---

Kurzes

## Lehrbuch der organischen Chemie

von Prof. Dr. A. Bernthsen,

Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen  
am Rhein, früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

Siebente Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit

Dr. Eduard Buchner,

Professor an der landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.

8. Preis geh. 10 *M.*, geb. 10,80 *M.*



Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Chemie der Eiweisskörper.

Von Dr. Otto Cohnheim,

Privatdocent der Physiologie an der Universität Heidelberg.

gr. 8. Gebunden in Leinwand. Preis 7 *M.*

---

## H. W. Vogel's Photographie.

Ein kurzes Lehrbuch für Fachmänner und Liebhaber

bearbeitet von

Dr. E. Vogel.

Mit eingedruckten Abbildungen und Tafeln. gr. 8. Preis geb. 2,50 *M.*

---

## Jahrbuch der Chemie.

Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie

unter Mitwirkung von H. Beckurts-Braunschweig, C. A. Bischoff-Riga, E. F. Dürre-Aachen, J. M. Eder-Wien, P. Friedlaender-Wien, C. Haenssermann-Stuttgart, F. W. Küster-Clausthal, J. Lewkowitsch-London, M. Märker-Halle, W. Muthmann-München, F. Röhmnn-Breslau, herausgegeben von

Richard Meyer

Braunschweig.

Neunter Jahrgang. 1899.

Preis geh. 14 *M.*; geb. in Lnwd. 15 *M.*; geb. in Halbfranz 16 *M.*

---

## Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen

und dessen praktische Anwendungen

bearbeitet von

Dr. H. Landolt,

Professor der Chemie an der Universität zu Berlin.

Unter Mitwirkung von Dr. O. Schönrock, Dr. P. Lindner,

Dr. F. Schütt, Dr. L. Berndt, Dr. T. Posner.

Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit eingedruckten Abbildungen.

gr. 8. Preis geb. in Calico 18 *M.*, in Halbfranz 19 *M.*

---

## Leitfaden

für den

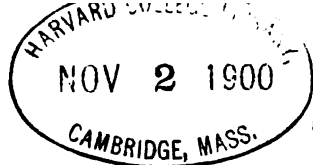
## praktisch-chemischen Unterricht der Mediciner

zusammengestellt von

Dr. Franz Hofmeister,

o. Professor der physiologischen Chemie an der Universität Straßburg

8. Preis gebunden in Calico 3 *M.*



# Jahresbericht

über die Fortschritte der

# C H E M I E

und verwandter Theile anderer Wissenschaften

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

**Mitwirkung namhafter Fachgenossen**

herausgegeben von

**G. Bodländer**

**Für 1893**

---

**Sechstes Heft**

(Ausgegeben October 1900)

---

**Braunschweig**

**Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn**

**1900**

# **A n k ü n d i g u n g .**

---

Nachdem Herr Regierungsrath Professor Dr. K. von Buchka die Redaction des

## **Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie**

niedergelegt hat, hat der mitunterzeichnete Prof. Dr. G. Bodländer Mitte 1899 die Herausgabe der Jahrgänge 1893 und 1897 und Ende 1899 des Jahrgangs 1896 übernommen.

Für alle drei Jahrgänge war ein grosser Theil des Materials schon von der früheren Redaction gesammelt worden. Es ist durch die thatkräftige Hülfe der früheren und einer grösseren Zahl neuer Mitarbeiter gelungen, die Lücken so weit auszufüllen, dass das Erscheinen der vollständigen Jahrgänge 1893, 1896 und 1897 im Laufe des Jahres 1900 in Aussicht gestellt werden darf. Dadurch, dass auch in Zukunft zunächst jährlich 2 bis 3 Jahrgänge erscheinen werden, wird es möglich sein, den normalen Zustand — Erscheinen jeden Jahrgangs in dem auf das Berichtjahr folgenden Jahre — in kurzer Zeit zu erreichen.

Der Herausgeber:

Die Verlagshandlung:

**Prof. Dr. G. Bodländer.**

**Friedrich Vieweg & Sohn.**

Braunschweig, Techn. Hochschule.

und Aether, sehr leicht in Chloroform und Benzol. 1 Thl. Aconitin löst sich bei 22° in 4431 Thln. Wasser und 37 Thln. Alkohol. Die wässrige Lösung bewirkt auf der Zunge ein charakteristisches prickelndes Gefühl. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Das Aconitin ist eine einbasische Säure und bildet krystallisirte Salze, deren wässrige Lösung linksdrehend ist. Das bromwasserstoffsäure Aconitin schmilzt bei 163°. Beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien zerfällt das Aconitin nach der Gleichung  $C_{33}H_{45}NO_{12} + H_2O = C_{26}H_{41}NO_{11} + C_7H_6O_2$  in *Aconin* und Benzoëssäure. Ausser dem krystallisirten Aconitin finden sich noch drei oder vier amorphe Alkaloide in dem Aconitum Napellus, von denen bis jetzt nur zwei näher untersucht sind. Das eine ist das eben erwähnte *Aconin*,  $C_{26}H_{41}NO_{11}$ , welches sich von dem äusserst giftigen Aconitin durch seine Nichtgiftigkeit unterscheidet. Das andere ist das mit dem Aconitin isomere *Isaconitin*. Der Ueberblick halber sind die Eigenschaften beider hier tabellarisch zusammengestellt:

Aconitin	Isaconitin
$C_{33}H_{45}NO_{12}$	$C_{33}H_{45}NO_{12}$
Krystallinisch	Amorph
Nicht bitter, sehr giftig	Sehr bitter, kaum giftig
Rechtsdrehend	Rechtsdrehend
Einsäurige Base	Einsäurige Base
Bildet krystallisirte Salze	Bildet krystallisirte Salze
Die Salze sind linksdrehend	Die Salze sind linksdrehend
Das bromwasserstoffsäure Salz schmilzt bei 163°	Das bromwasserstoffsäure Salz schmilzt bei 282°
Das Goldchloriddoppelsalz, $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , ist gelb, krystallinisch	Das Chlorgoldderivat, $C_{33}H_{45}(AuCl_2)NO_{12}$ , ist farblos, krystallinisch
Die Producte der Hydrolyse sind: Aconin, Benzoëssäure	Die Producte der Hydrolyse sind: Aconin, Benzoëssäure

Wt.

Wyndham R. Dunstan and E. F. Harrison. „Contributions to our knowledge of the Aconite Alkaloids. Part IV. On Isaconitine (Napelline)<sup>1)</sup>“. — In den Wurzeln von Aconitum napellus findet sich mit Aconitin zusammen ein anderes Alkaloid (Napellin), für welches der Name *Isaconitin* vorgeschlagen wird, weil es mit Aconitin isomer ist. Die Trennung vom Aconitin gründet sich auf die grössere Löslichkeit des letzteren in Aether. Isaconitin

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 106—107.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.

widerstand bisher allen Krystallisierungsversuchen. Die alkoholische Lösung ist schwach rechtsdrehend. Das Hydrochlorid,  $C_{33}H_{45}NO_{11} \cdot HCl$ , krystallisirt in Rosetten, die wässrige Lösung ist linksdrehend  $[\alpha]_D = -28,74^\circ$ . Hydrojodid dreht ebenfalls links  $[\alpha]_D = 26,94^\circ$ . Merkwürdig ist das Verhalten zu Goldchlorid, und dadurch ist Isaconitin von Aconitin scharf unterschieden. Man erhält, wenn man das Hydrochlorid mit Aurochlorid zusammenbringt, Krystalle von Aurochlorisaconitin,  $C_{33}H_{44}(AuCl_4)NO_{11}$ . Dasselbe unterscheidet sich von dem Aurochlorcaffeïn dadurch, dafs es durch Salzsäure nicht wieder in Aurochlorid übergeführt werden kann. Wasser unter Druck und Mineralsäuren spalten, wie beim Aconitin, in Aconin und in Benzoësäure. Die physiologischen Wirkungen beider Alkaloide sind sehr verschieden. Isaconitin ruft auf der Zunge nicht jenes stechende Gefühl hervor, welches für Aconitin so charakteristisch ist, und während Aconitin schon in geringen Dosen ein heftiges Gift ist, müssen schon verhältnismäfsig grofse Mengen Isaconitin angewendet werden, um auf ein kleines Thier toxische Wirkungen hervorzurufen.

L. H.

Wyndham R. Dunstan and Francis H. Carr. „Contributions to our knowledge of the Aconite Alkaloids. Part V. The Composition of some Commerciale Specimens of Aconitine“<sup>1)</sup>. — Es wurde eine Anzahl von englischen und fremden Proben von Aconitin untersucht. *Aconitin*, *Isaconitin*, *Homisaconitin* (Homonapellin) und *Aconin* wurden durch geeignete Mittel isolirt und die Quantität eines jeden annähernd bestimmt. Die von Wright vorgeschlagene Methode zur Beurtheilung von Aconitin, nach welcher bei der Zersetzung Benzoësäure entsteht, ist werthlos, weil Isaconitin in demselben Mengenverhältnifs Benzoësäure bei der Zersetzung liefert. 16 Proben von Aconitin aus Aconitum Napellus und seine Salze wurden untersucht. Meistens enthielten sie eine geringe Menge Aconitin, hauptsächlich aber waren sie aus den amorphen Alkaloiden Aconin, Isaconitin und Homisaconitin zusammengesetzt. Alle schienen sie im geringen Grade giftig zu sein. Es scheint Regel zu sein, dafs die amorphen Aconitine die gesammten Alkaloide der Wurzel bilden. Von den krystallinischen Proben waren nur zwei rein, die meisten sind mit mehr oder weniger amorphen Alkaloiden verunreinigt. Die Salze enthielten hauptsächlich Salze von Isaconitin und nur geringe Mengen von Aconitinverbindungen.

L. H.

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 107.

Windham R. Dunstan und Francis H. Carr. Beiträge zu unserer Kenntniss der Aconitalkaloide. Theil VI. *Umwandlung von Aconitin in Isaconitin*<sup>1)</sup>. — Wenn bromwasserstoffsäures Aconitin mehrere Tage lang in wässriger Lösung erhitzt wird, so verwandelt es sich theilweise in das isomere bromwasserstoffsäure Isaconitin. Rascher verläuft die Umwandlung bei Gegenwart von verdünnter Bromwasserstoffsäure. Wenn Aconitinhydrobromid in heiss gesättigter, ungefähr 2 Proc. freien Bromwasserstoff enthaltender Lösung 24 Stunden lang in geschlossenem Rohr auf 110 bis 115° erhitzt wird, so gehen etwas mehr als 35 Proc. des Alkaloides in Isaconitin über. Als die angesäuerte gesättigte Lösung des Hydrobromids im offenen Gefässe einen Monat lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde, waren beinahe 75 Proc. des Alkaloids umgewandelt. Concentrirte Bromwasserstoffsäure ist in der Kälte unwirksam und bewirkt in der Wärme hauptsächlich Hydrolyse in Aconin und Benzoëssäure. Das chlorwasserstoffsäure und das jodwasserstoffsäure Aconitin zeigten nur geringe, das Nitrat und Sulfat gar keine Neigung zur Isomerisation. Eisessig wirkt erst bei 120° im geschlossenen Rohr ein, indem er das Aconitin in *Anhydroaconitin* überführt, ohne dafs Isaconitin gebildet würde. Bei der Verseifung von Aconitin mit kalter Natronlauge konnte Isaconitin als Zwischenproduct nicht nachgewiesen werden. Möglicher Weise entsteht das Isaconitin aus den Spaltungsproducten des Aconitins, dem Aconin und der Benzoëssäure, unter dem Einflufs der Bromwasserstoffsäure; doch haben hierauf gerichtete synthetische Versuche zu einem positiven Resultate nicht geführt. Bei der Darstellung von reinem Aconitin durch Umkrystallisiren seines Hydrobromids darf die mögliche Umwandlung in das isomere Alkaloid nicht aufser Acht gelassen werden.

O. H.

Windham R. Dunstan und H. A. D. Jowett. Beiträge zu unserer Kenntniss der Aconitalkaloide. Theil VII. Ueber einige Modificationen von Aconitingoldchlorid<sup>2)</sup>. — Wenn eine Lösung von Aconitinhydrochlorid mit wässriger Goldchloridlösung versetzt wird, so entsteht ein blafs gelber *amorpher* Niederschlag des *Goldchloriddoppelsalzes*<sup>3)</sup>,  $C_{33}H_{45}NO_{12} \cdot HAuCl_4$ , welcher etwas unscharf gegen 137° schmilzt, sich reichlich in Alkohol, Chloroform und Aceton, dagegen kaum in Aether und Wasser auflöst. Aus den Lösungen kann man die Verbindung in *drei* verschiedenen kry-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 991—994. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 994—998. — <sup>3)</sup> JB. f. 1891, S. 2121.

stallisirten *Modificationen* erhalten, welche die nämliche Zusammensetzung nach der angegebenen Formel haben, wasserfrei sind und das nämliche Aconitin regeneriren, sich aber durch ihre Schmelzpunkte und wahrscheinlich durch ihre Krystallformen von einander unterscheiden. Das  $\alpha$ -*Golddoppelsalz* wird erhalten, wenn man die Acetonlösung des amorphen Niederschlages mit etwas Wasser versetzt. Es krystallisirt in rosettenförmig verbundenen Nadeln und schmilzt bei 135° unter Aufbrausen. Es entsteht auch bei der Krystallisation des amorphen Doppelsalzes aus einer Mischung von Chloroform und Aether, oder aus verdünntem Alkohol. Abgesehen von der Form scheint die  $\alpha$ -Modification mit dem amorphen Salze identisch zu sein. Aus einer Lösung des amorphen Niederschlages oder der  $\alpha$ -Modification in starkem Alkohol krystallisirt das  $\beta$ -*Golddoppelsalz* in Rosetten, welche denen des  $\alpha$ -Salzes ähnlich sind. Es schmilzt bei 152° ohne Aufbrausen zu einer klaren Flüssigkeit. Beim Umkrystallisiren aus Aceton und Wasser wird es in die  $\alpha$ -Modification zurückverwandelt. Wenn es aber in Chloroformlösung mit Aether versetzt wird, so krystallisirt das  $\gamma$ -*Golddoppelsalz* in Prismen aus, welche bei ungefähr 154° erweichen und bei 176° ohne Aufbrausen schmelzen. Das  $\gamma$ -Doppelsalz kann aus der amorphen, sowie aus der  $\alpha$ -Modification nicht direct erhalten werden. Beim Umkrystallisiren aus Aceton und Wasser verwandelt es sich in die  $\alpha$ -, aus Alkohol in die  $\beta$ -Modification zurück. Sowohl das  $\beta$ -, wie das  $\gamma$ -Golddoppelsalz gehen beim Schmelzen in die  $\alpha$ -Modification über; die einmal geschmolzene Masse schmilzt zum zweiten Male stets gegen 136°. Für die Identificirung des Aconitins eignet sich am besten die durch Krystallisation aus concentrirtem Alkohol zu erhaltende  $\beta$ -Modification.

O. H.

B. Schuchardt. Alangin<sup>1)</sup>. — Dasselbe ist das Alkaloid aus *Alangium Lamarckii Thwaites*, das in der Wurzel und Stammrinde dieses Baumes gefunden wird. Es löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther und liefert mit Mineralsäuren, sowie mit Essigsäure, Weinsäure und Oxalsäure krystallisirte Salze. Aus saurer Lösung wird es durch Alkalien in weissen Flocken gefällt, Alkaloidreagentien erzeugen Niederschläge, Fröhde's Reagens wird indigoblau gefärbt, concentrirte Salpetersäure löst es zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit. Das Platindoppelsalz enthält 20,7 Proc. Platin.

Ld.

O. Hesse. Zur Kenntnifs der Atropaalkaloide<sup>2)</sup>. — Die

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 399. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 277, 290–300.

*Belladonnawurzel* enthält bisweilen nur *Hyoscyamin*, sehr häufig aber auch wenig *Atropin*, bisweilen ein neues Alkaloid, das *Atropamin*, und sehr wenig *Hyoscin*. Da Merck<sup>1)</sup> behauptet, daß *Atropamin* und *Apoatropin* identisch sind, so wurde das letztere weiter untersucht. *Apoatropin* wird erhalten durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Atropin*, durch Auflösen von *Atropin* oder *Hyoscyamin* in concentrirter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser, durch Erhitzen dieser beiden Alkaloide oder ihrer Sulfate mit Essigsäure-, Benzoësäure- oder Phosphorsäureanhydrid auf 85°. Das *Apoatropin* wird meistens amorph erhalten, selten erstarrt es krystallinisch, impft man die amorphe Masse mit einem Krystall von *Apoatropin*, so verwandelt sie sich bald in farblose blätterige Krystalle. Wird *Apoatropin* wiederholt mit Salzsäure abgedampft, so verwandelt es sich vollständig in *Belladonnin*; diese Umwandlung erfolgt auch beim Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, sowie beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser; *Belladonnin* entsteht auch, wenn man *Hyoscyamin* oder *Atropin* einige Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Wird *Apoatropin* mit Basen oder Salzsäure behandelt, so finden drei Processe statt: Spaltung des *Apoatropins*, Umwandlung desselben in *Belladonnin* und Spaltung des letzteren; als Spaltungsbasen werden erhalten *Tropin* und *Bellatropin*. — Durch diese Untersuchungen ist die Identität von *Apoatropin* und *Atropamin* bestätigt worden. *Ld.*

E. Schmidt. Ueber *Atropin*<sup>2)</sup>. — Im *Atropin* ist ein Wasserstoffatom durch Benzoyl, nicht aber durch Acetyl ersetzbar. *Atropin* wird von Acetylchlorid nicht verändert, von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat jedoch unter Wasserabspaltung in eine Base übergeführt, welche anscheinend mit *Apoatropin* identisch ist. *Sd.*

E. Merck. Ueber die Beziehungen zwischen *Atropin*, *Apoatropin* und *Belladonnin*<sup>3)</sup>. — Die schon vor einem Jahre<sup>4)</sup> begonnene Beweisführung, daß Hesse's<sup>5)</sup> *Atropamin* nichts anderes ist als *Apoatropin*, wird fortgesetzt und es wird gezeigt, daß aus *Apoatropin* ebenso wie aus *Atropamin* durch Behandlung mit Salzsäure *Belladonnin* entsteht. — *Atropin* geht durch Wasserabspaltung in *Apoatropin* über, welches sich unter dem Einflusse von Säuren in *Belladonnin* verwandelt. *Ld.*

Farbwerke Höchst. Darstellung von *Tropin*<sup>6)</sup>. — *Dihydro-*

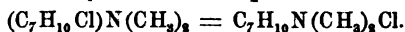
<sup>1)</sup> Merck's JB. f. 1891, S. 3. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 656. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 231, 110—115. — <sup>4)</sup> JB. f. 1892, S. 2385. — <sup>5)</sup> JB. f. 1890, S. 2043. — <sup>6)</sup> D. R.-P. Nr. 69090; Ref.: Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 437.



*benzyltrimethylamin* geht durch Behandlung mit Salzsäure in Hydrochloridhydrobenzyltrimethylamin über:



welches sich beim Erwärmen in Tropidinchloromethylat umlagert:



Letzteres zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Chlormethyl und *Tropidin*,  $C_7H_{10}NCH_3$ , und dieses liefert beim Kochen mit Natronlauge *Tropin*. — Das Dihydrobenzyltrimethylamin wird im gleichen Gewicht Wasser vertheilt und unter Eiskühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, nach eintägigem Stehen und Eingießen in Eiswasser wird das Hydrochlorid als farbloses Oel abgeschieden, das beim Erhitzen auf dem Wasserbade in einen zähen Syrup, das Tropidinchloromethylat, übergeht. *Tf.*

Société „Compagnie parisienne de couleurs d'aniline“. Verfahren zur Herstellung von Tropin <sup>1)</sup>. Franz. Pat. Nr. 216368 vom 24. Sept. 1891. — Dihydrobenzyltrimethylamin wird in der Kälte mit concentrirter Salzsäure behandelt und so das *Hydrochlorbenzyltrimethylamin* erzeugt:  $C_6H_7CH_2 \cdot N(CH_3)_3 + HCl = C_7H_{10}Cl \cdot N(CH_3)_3$ . Letztere Substanz lagert sich beim Erwärmen um in das *Chlormethylat des Tropidins*. Erhitzt man dieses Chlormethylat auf höhere Temperatur, so bildet sich *Tropidin* und Chlormethyl. Das Tropidin kann endlich durch Erwärmen mit Natron in *Tropin* übergeführt werden. *Sd.*

A. Einhorn und L. Fischer <sup>2)</sup> stellten *Dihydroxytropidin*,  $C_8H_{13}NO_2$ , dar durch Oxydation einer auf 0° abgekühlten, mit etwas Soda versetzten wässerigen Lösung von Tropidin (5 g) mit einer 1 proc. wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat (8,5 g). Man läßt die Kaliumpermanganatlösung tropfenweise unter stetem Umrühren zufließen, filtrirt das ausgeschiedene Mangandioxyd ab, entfernt das unangegriffene Tropidin durch Destillation mit Wasserdämpfen, sättigt den Destillationsrückstand nach dem Eindunsten mit Stangenkali und extrahirt verschiedene Male mit Aether. Aus der ätherischen Lösung erhält man beim langsamen Verdunsten derselben das *Dihydroxytropidin*,  $C_8H_{13}NO_2$ , in 3 bis 4 mm großen, bei 105° schmelzenden Krystallen. Das *Golddoppelsalz*,  $C_8H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , krystallisirt aus wässriger Lösung in schwefelgelben, bei 235° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen. *Wt.*

E. Merck. Beiträge zur Kenntniss des Hyoscyamins <sup>3)</sup>. — *Hyoscyamin* wurde durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 100°

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 54. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2008. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 231, 115—117; Ber. 26, Ref. 285.

gespalten. Das dabei resultirende *Tropin* war inactiv, die *Tropasäure* hatte das specifische Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -7,5^\circ$ , bei einem zweiten Versuche  $-15^\circ$ , also bei weitem nicht das Drehungsvermögen der durch Spaltung aus der inactiven Säure mittelst des Chininsalzes dargestellten Linksatropasäure. *Ld.*

E. Merck. Ueber Pseudohyoscyamin<sup>1)</sup>. — Aus *Duboisia myoporoides* wurde außer *Hyoscin* und *Hyoscyamin* ein drittes Alkaloid dargestellt, welches *Pseudohyoscyamin* genannt wird. Dieses krystallisirt in kleinen, etwas gelb gefärbten Nadeln, schmilzt bei 133 bis 134° und ist linksdrehend. Die salzsaure Verbindung liefert mit Goldchlorid, sowie mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze. Die Analysen der freien Base und der Doppelsalze führten zu der Formel  $C_{17}H_{23}NO_3$ . Eine vergleichende Untersuchung ergab, daß das Pseudohyoscyamin mit keinem der bekannten Solanumalkaloide identisch ist. Bei der Spaltung mit Barytwasser liefert das Pseudohyoscyamin nicht *Tropin*, sondern eine diesem isomere Base und Tropasäure. *Ld.*

O. Hesse. Ueber Hyoscin und Oscin<sup>2)</sup>. — Gegenüber Ladenburg, der für die alte *Hyoscinformel* eintritt, vertheidigt Hesse die Formel  $C_{17}H_{21}NO_4$ . Es wurde ein Hyoscinhydrojodid des Handels untersucht, welches einige Differenzen zeigte. Aus demselben wurde das Golddoppelsalz dargestellt, das den Schmelzpunkt 198° und die Zusammensetzung  $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot AuCl_4H$  hatte. Eine Fraction des Goldsalzes hatte einen niederen Schmelzpunkt, offenbar bedingt durch Beimischung minimaler Spuren eines anderen Alkaloides, das aber nach den angestellten Versuchen nicht *Oscin* sein kann. Zum Schlufs werden die Formeln des *Benzoyloscins* und des Benzoyloscingoldsalzes richtig gestellt; sie lauten:  $C_{15}H_{17}NO_3$  und  $C_{15}H_{17}NO_3 \cdot AuCl_4H$ . *Ld.*

A. Ladenburg. Ueber die Krystallform des Scopolinplatinsalzes<sup>3)</sup>. — Eine Antwort an Herrn O. Hesse. Die krystallographische Untersuchung des *Scopolinplatindoppelsalzes* ergab, daß dasselbe von dem *Pseudotropinplatinsalz* krystallographisch durchaus verschieden ist. Wird das über diese beiden Verbindungen Beobachtete zusammengefaßt, so hat sich gezeigt, daß das Scopolinsalz mit 1 Mol. Wasser, das Pseudotropinsalz wasserfrei, das erstere monoklin, das zweite rhombisch krystallisirt. Die Zusammensetzung der wasserfreien Salze, sowie die Schmelzpunkte derselben sind auch verschieden. *Ld.*

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 117—123; Ber. 26, Ref. 285. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 276, 84—86. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 345—346.

O. Hesse. Zur Kenntniss des Hyoscins<sup>1)</sup>. — Bezüglich der Identität von *Hyoscin* und *Scopolamin* werden folgende Thatsachen angeführt: 1. Das von Ladenburg entdeckte *Hyoscin* ist in seiner Form nach  $C_{17}H_{21}NO_4$  zusammengesetzt. 2. Das *Hyoscin* giebt bei der Spaltung bei 60 bis 100° als basisches Product nur *Oscin*. 3. *Scopolamin* ist nichts anderes als *Hyoscin* und das bei der Spaltung desselben entstehende *Scapolin* nichts anderes als *Oscin*. 4. *Scopolaminhydrobromid* ist kein neues Mydriaticum, sondern das seit 1881 bekannte *Hyoscinhydrobromid*. *Ld.*

E. Merck. Berberin carbonic. cryst.<sup>2)</sup>. — Versuche zur Darstellung des reinen *Berberins* haben gelehrt, daß dasselbe im freien Zustande sehr unbeständig ist und direct durch einfache Methoden im krystallisirten Zustande nicht erhalten werden kann. Es hat sich daher empfohlen, statt des freien *Berberins* das kohlensaure Salz in den Handel zu bringen, aus dem man durch Erhitzen auf 100° im Wasserstoffstrome die freie Base darstellen kann. *Ld.*

J. J. L. van Ryn. Ueber das Carpain, das Alkaloid der Blätter von *Carica Papaya* L.<sup>3)</sup>. — Verfasser hat das von Greshoff<sup>4)</sup> entdeckte, dann bei E. Merck<sup>5)</sup> analysirte Alkaloid einer näheren Untersuchung unterworfen. Zur Darstellung desselben wurden die getrockneten und gepulverten Blätter von *Carica Papaya* mit ammoniakalischem Alkohol auf 60° erwärmt, zwei bis drei Tage stehen gelassen und mit Alkohol wiederholt percolirt. Der meiste Alkohol wurde dann abdestillirt, der Rückstand mit saurem Wasser vermischt und so lange gekocht, bis aller Alkohol verjagt war. Eine beim Erkalten sich oben abscheidende fettige, chlorophyllhaltige Schicht wurde durch Abschöpfen entfernt, die Flüssigkeit so lange mit Wasser verdünnt, als dieses noch eine Trübung hervorbrachte, und wieder gekocht. Beim Erkalten schied sich ein Harz aus. Die decantirte Flüssigkeit wurde zum dünnen Syrup eingedampft und durch Ausschütteln mit Aether gereinigt. Hierauf wurde der Extract mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether das Carpain daraus gewonnen. Aus 80 kg Blättern wurden 60 g Carpain erhalten, das ist 0,075 Proc. Das *Carpain* ist nach der Formel  $C_{14}H_{26}NO_2$  zusammengesetzt (Merck gab  $C_{14}H_{27}NO_2$  an).

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 304—308. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 231, 125—129. —

<sup>3)</sup> Dasselbst, S. 184—211. — <sup>4)</sup> JB. f. 1890, S. 2198, 2200 (hier muß es Zeile 11 von oben statt 25 Proc. 0,25 Proc. heißen). — <sup>5)</sup> Merck's JB. f. 1891, S. 30.

Es krystallisirt aus Aether in wasserfreien, stark glänzenden, wasserhellen monoklinen Prismen und schmilzt bei  $121^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen sich etwas bräunt, während ein Theil des Alkaloids in farblosen Nadeln sublimirt. In Wasser ist das Carpain unlöslich; die gesättigte Lösung desselben in Alkohol enthält bei  $12^{\circ}$  10,77 Proc., in Aether 3 Proc., in Benzol bei  $16^{\circ}$  18,14 Proc., in Petroleumäther bei  $13^{\circ}$  1,02 Proc. Alkaloid. In Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht und in Chloroform anscheinend nach jedem Verhältniss löslich. Die alkoholische Lösung färbt rothes Lackmuspapier blau, verhält sich aber indifferent gegen Phenolphthaleïn. Sie dreht die Polarisationsebene nach rechts;  $[\alpha]_D = +21^{\circ}55'$ ; die Concentration übt geringen Einfluss. Mit den Alkaloidreagentien giebt eine Lösung des chlorwasserstoffsäuren Carpains Niederschläge, jedoch nicht mit Gerbsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird das Carpain selbst beim Erwärmen nicht verändert. Auf Kaliumpermanganat wirkt es nur sehr langsam reducierend. — Das *Hydrochlorid*,  $C_{14}H_{23}NO_2 \cdot HCl$ , krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, welche sich bei  $225^{\circ}$  bräunen, ohne zu schmelzen. Gesättigte wässrige Lösung enthält 11,63 Proc. des Salzes. Das *Platindoppelsalz*  $2C_{14}H_{23}NO_2 \cdot H_2PtCl_6$  ist ein flockiger, ocker-gelber, mikrokrySTALLINISCHER, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag. Das *Golddoppelsalz*  $2[C_{14}H_{23}NO_2 \cdot HAuCl_4] + 5H_2O$  krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol in Nadeln, schmilzt nach dem Verlust des Krystallwassers bei  $205^{\circ}$  und löst sich in warmem Wasser unter theilweiser Zersetzung. Das *Hydrobromid*  $C_{14}H_{23}NO_2 \cdot HBr$  löst sich schwerer als das chlorwasserstoffsäure Salz und krystallisirt in Nadeln. Das *Hydrojodid*,  $C_{14}H_{23}NO_2 \cdot HI$ , bildet blafsgelbliche, schwer lösliche Rosetten von Krystallnadeln. Das *Nitrat*  $C_{14}H_{23}NO_2 \cdot HNO_3 + H_2O$  krystallisirt in schwer löslichen, farblosen Blättern oder Prismen. Das *saure Sulfat*  $C_{14}H_{23}NO_2 \cdot H_2SO_4 + 3H_2O$  kann wegen seiner großen Löslichkeit aus Wasser nicht krystallisirt werden. Auf Zusatz von Aether zu seiner alkoholischen Lösung krystallisirt es in farblosen Prismen. — Mit Aethyljodid vereinigt sich das Carpain in der Wärme zu *Carpainäthyljodid*,  $C_{14}H_{23}NO_2 \cdot C_2H_5J$ , welches in farblosen, rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt, bei  $235^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung schmilzt und sich schwer in Wasser löst. Wenn diese Lösung mit Kalilauge übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt wird, so erhält man *Aethylcarpain*,  $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2$ . Dasselbe krystallisirt aus wässrigem Alkohol in lockeren, weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei  $91^{\circ}$  schmelzen. *Aethylcarpain-*

*platinchlorid*,  $2[C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2]H_2PtCl_6 + 3H_2O$ , bildet einen amorphen, ockergelben, in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag. Das *Goldchloriddoppelsalz*,  $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 \cdot HAuCl_4$ , krystallisirt aus Alkohol in citronengelben, bei 175 bis 176° unter theilweiser Zersetzung schmelzenden Nadeln. — Wenn das Aethylcarpain mit überschüssigem Aethyljodid längere Zeit im geschlossenen Gefäße erhitzt wird, so verbindet es sich damit zu dem in Alkohol sehr leicht, in Wasser viel schwerer löslichen, durch Natronlauge nicht zersetzlichen *Aethylcarpainäthyljodid*,  $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 \cdot C_2H_5J$ . Bei der Behandlung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd entsteht neben Jodsilber eine in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, alkalisch reagirende *Ammoniumbase* (?). Das *Aethylcarpainäthylchloridplatinchlorid*,  $2[C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 \cdot C_2H_5Cl] \cdot PtCl_4$ , aus dem Jodid durch Behandlung mit Chlorsilber und Fällung der erhaltenen Lösung mit Platinchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Das *Goldchloriddoppelsalz*,  $C_{14}H_{24}(C_2H_5)NO_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot AuCl_3$ , fällt als citronengelber, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag, der sich leicht in Alkohol löst und daraus in Nadeln vom Schmelzp. 170 bis 171° krystallisirt. Durch Behandlung von chlorwasserstoffsauerm Carpain in wässriger Lösung mit Natriumnitrit wurde *Nitrosocarpain*,  $C_{14}H_{24}(NO)NO_2$ , erhalten, welches aus Alkohol in kleinen Prismen vom Schmelzp. 144 bis 145° krystallisirt. Das Carpain ist sonach eine *secundäre*, das Aethylcarpain eine *tertiäre Basis*. Das Carpain enthält keine Methoxylgruppen und wahrscheinlich auch kein Hydroxyl, da es durch Acetylchlorid nicht acetylirt wird. — Das Carpain wirkt auf das Herz und ist erst in größeren Dosen tödtlich. Es ist mit Ausnahme der Caffeingruppe das einzige Digitalis-ersatzmittel, welches, subcutan injicirt, weder Reizung noch Absceß verursacht.

O. H.

Ernst Schmidt. Ueber Papaveraceenalkaloide. Fünfte Mittheilung<sup>1)</sup>. — A) Ueber die Alkaloide der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* (Georg Koenig und William Tietz). Die Untersuchung dieser Wurzel hat ergeben, daß in ihr fünf Alkaloide enthalten sind, während früher nur eins, das Sanguinarin, gefunden worden war. Die Wurzel wurde zu grobem Pulver zermahlen, mit essigsäurehaltigem Alkohol ausgezogen und der Extract mit heißem Wasser behandelt, wobei ein harzartiger Körper austiel. Die intensiv rothbraun gefärbte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wiederholt mit verdünnter

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 136—183.

Essigsäure gelöst und wieder gefällt, dann mit Aether aufgenommen und der Aetherextract mit warmem Alkohol behandelt. Dabei blieb eine krystallinische Masse zurück, aus der durch fractionirtes Krystallisiren aus Essigester das darin schwerer lösliche *Chelerythrin* und das leichter lösliche *Sanguinarin* isolirt wurden. Der in den Alkohol übergegangene Theil des Aetherextracts enthielt gleichfalls noch Sanguinarin und Chelerythrin, welche sich zusammen mit *S-Protopin* beim Verdunsten des Alkohols krystallinisch abschieden. Die Krystallmasse wurde mit wenig Alkohol gewaschen, durch Auskochen mit Wasser vom Protopin befreit, dieses aus dem wässerigen Extract durch Ammoniak gefällt und aus Aceton umkrystallisirt. Der im Aether unlösliche Theil der durch Ammoniak gefällten Rohbasen enthielt ebenfalls noch Sanguinarin und Protopin. Die ammoniakalischen Mutterlaugen wurden eingengt, mit Chloroform ausgeschüttelt und der Chloroformextract aus Essigester oder einem Gemenge desselben mit Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten große, schwerer lösliche Krystalle von  $\gamma$ -*Homochelidonin* und kleinere, leichter lösliche Nadeln von  $\beta$ -*Homochelidonin*. Aus den Mutterlaugen krystallisirte beim Verdunsten noch S-Protopin aus. Chelidonin konnte in der Sanguinariawurzel nicht gefunden werden. — *Chelerythrin*,  $C_{21}H_{17}NO_4 + C_2H_5OH$ , wurde zuerst von Probst<sup>1)</sup> aus Wurzeln und Kraut von *Chelidonium majus* gewonnen und sollte nach den Untersuchungen von Probst<sup>2)</sup>, Schiel<sup>3)</sup> und Wayne<sup>4)</sup> identisch sein mit dem von Dana<sup>5)</sup> aus *Sanguinaria canadensis* gewonnenen Sanguinarin. Für das Chelerythrin hat Limpricht<sup>6)</sup> die Formel  $C_{15}H_{17}NO_4$  aufgestellt und neuerdings A. Henschke<sup>7)</sup> bestätigt. Die von den Verfassern an Chelerythrin von verschiedener Herkunft gefundenen analytischen Werthe lassen sich damit nicht in Einklang bringen. Die Base krystallisirt aus Essigester in kleinen farblosen, häufig zu Krusten vereinigten, rhomboëdrischen Krystallen, welche bei 203° schmelzen. Im nicht ganz reinen Zustande zeigen die Krystalle eine Rosafärbung. Sie lösen sich in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether, Aceton und Essigester mit blauer Fluorescenz. Die Chelerythrinkrystalle verlieren ihren „Krystallalkohol“ auch bei 150° nicht. Wird aber die Base mit verdünnter Salzsäure destillirt, so geht Alkohol über. Das Alkaloid färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure gelb mit einem

<sup>1)</sup> Ann. Pharm. 29, 123. — <sup>2)</sup> Pharm. Centr. 1838, S. 923. — <sup>3)</sup> Ann. Pharm. 31, 250. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. 67, 61. — <sup>5)</sup> Vierteljahrsschr. f. pr. Chem. 6, 254. — <sup>6)</sup> Lehrb. d. org. Chem., S. 1197. — <sup>7)</sup> Inaug.-Diss., Erlangen 1888.

Stich in's Grüne, später schmutziggelb, mit *concentrirter Salpetersäure* erst hochgelb, dann gelbbraun. Erdmann's *Reagens* färbt gelb, ohne daß Lösung eintritt. Froehde's *Reagens* färbt gelb, dann olivgrün, chlorophyllgrün und schliesslich schmutziggelb. *Vanadinschwefelsäure* färbt anfangs violettroth, schliesslich braunroth. Die *Methoxylbestimmung* in der Base selbst gab schwankende Resultate, was dem Alkoholgehalte derselben zuzuschreiben ist. Dagegen ergab das Hydrojodid auf zwei Methoxylgruppen stimmende Zahlen. — *Salzsaures Chelerythrin*,  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HCl + 5H_2O$ , aus Wasser, und  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot Cl + 4H_2O$  aus Alkohol krystallisirt, ist wie alle Salze des farblosen Alkaloids prächtig gelb gefärbt; es ist in reinem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in salzsäurehaltigem schwer löslich. Beide Formen geben ihr Krystallwasser über Schwefelsäure nur langsam ab, leicht dagegen bei  $100^\circ$ . — Das *Jodhydrat*,  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HJ$ , wurde erhalten beim Versuch, Jodmethyl durch Erhitzen im Wasserbade an Chelerythrin zu addiren. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — *Chelerythrinplatinchlorid*,  $(C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , bildet feine, goldgelbe, wasserfreie Nadeln. — Das *Chelerythringoldchlorid*,  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HCl + AuCl_3$ , fällt als amorpher, rothbrauner Niederschlag, kann aber aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt werden und erscheint dann in langen, glänzenden, braunen, wasserfreien Nadeln vom Schmelzp.  $233^\circ$ . — *Sanguinarin*,  $C_{20}H_{15}NO_4 + H_2O$ , ist in der Sanguinariawurzel in weit geringerer Menge vorhanden, als Chelerythrin. Es krystallisirt aus Essigester in weissen, meist büschelig gruppirten Nadeln vom Schmelzp.  $213^\circ$ , aus Chloroform oder Alkohol in Warzen. Es löst sich auch und zwar leichter als Chelerythrin in Aceton und Methylalkohol. An der Luft färbt sich das Sanguinarin oberflächlich roth. Es verliert sein Krystallwasser — unter Umständen krystallisirt es nur mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser — noch nicht bei  $100^\circ$ . Die *Salze des Sanguinarins* sind blutroth, ihre Lösung wird durch Ammoniak völlig entfärbt. Die Lösungen der Base zeigen, namentlich in nicht ganz reinem Zustande, blauviolette Fluorescenz. Von *concentrirter Schwefelsäure* wird die Base mit dunkel rothgelber, von *concentrirter Salpetersäure* mit braungelber, von Erdmann's *Reagens* mit orangerother Farbe gelöst, letztere geht nach längerer Zeit unter Trübwerden der Lösung in Scharlachroth über. Froehde's *Reagens* färbt die Base carminroth, dann rothgelb, schliesslich schmutzigbraun. *Vanadinschwefelsäure* färbt erst dunkelgrün, dann bordeauxroth und endlich braun. — Die *Methoxylbestimmung* nach Zeisel ergab in der freien Base das Vorhandensein von einer Methoxylgruppe. — *Salzsaures Sanguinarin*,  $C_{20}H_{15}NO_4 \cdot HCl$

+ 2 H<sub>2</sub>O, krystallisirt in rothen, langen, dünnen Nadeln, welche nach dem Trocknen Seidenglanz und die Farbe des sublimirten Alizarins zeigen. Sie sind in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich; weit schwerer in verdünnter Salzsäure. Bei 100° verliert das Salz nicht nur Wasser, sondern auch Salzsäure, es wurde daher lufttrocken analysirt. — *Sanguinarinnitrat*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, ist in Farbe und Löslichkeit dem Hydrochlorat ähnlich. — *Sanguinarinplatinchlorid*, (C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>HCl)<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, wurde als gelbes, amorphes Pulver gefällt. Es ist bei 100° getrocknet wasserfrei. — *Sanguinaringoldchlorid*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>, HCl + AuCl<sub>3</sub>, fällt als braunrother, flockiger Niederschlag und ist in Wasser nicht, in Alkohol sehr wenig löslich. —  $\gamma$ -*Homochelidonin*, 2 (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, krystallisirt aus Essigester in großen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche von beigemengtem Protopin oder  $\beta$ -Homochelidoninkrystallen durch Auslesen getrennt werden konnten. Sie verlieren bei 100° Essigester und schmelzen dann bei 169°. Die Reactionen der Base stimmen mit denen des  $\beta$ -Homochelidonins überein, welches Selle aus der Chelidoninwurzel isolirte. —  $\gamma$ -*Homochelidoninplatinchlorid* hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> und fällt als hellgelber, amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag aus. —  $\gamma$ -*Homochelidoningoldchlorid*, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>HCl + AuCl<sub>3</sub>, ist ein amorpher, gelber Niederschlag. — Die *Methoxylbestimmung* ergab das Vorhandensein von zwei Methoxylgruppen im  $\gamma$ -Homochelidonin. —  $\gamma$ -*Homochelidoninmethyljodid* wurde aus der reinen Base durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Prismen der Zusammensetzung C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub> · CH<sub>3</sub>J. Mit Silberoxyd geht das Salz in eine Ammoniumbase über, aus welcher ein amorphes *Platindoppelsalz*, (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> + 4 H<sub>2</sub>O, erhalten wurde, das bei 100° sein Wasser abgibt. Das  $\gamma$ -Homochelidonin ist also eine tertiäre Base. — *S-Protopin*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>, ist nach der Ansicht von Ernst Schmidt identisch mit dem von O. Hesse <sup>1)</sup> im Opium gefundenen Protopin, ferner mit einer von Eykman <sup>2)</sup> aus der Wurzel von *Macleya cordata* isolirten und Macleyin genannten Base, trotzdem für beide die Formel C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>5</sub> aufgestellt worden ist. Dasselbe Protopin findet sich auch in der Chelidoninwurzel (s. unten). Die Basen verschiedenen Ursprungs stimmen in einer Reihe charakteristischer Eigenschaften überein, insbesondere im Schmelzp. 207° und darin, daß sie sich frisch

<sup>1)</sup> Ann. Chem., Suppl. 8, 318. — <sup>2)</sup> Tokio Daigaku X.



gefällt in Aether reichlich lösen und schon nach kurzer Zeit aus dieser Lösung in Form feiner, zu Warzen vereinigter Nadeln wieder auskrystallisiren. Das S-Protopin wird am besten durch Umkrystallisiren des Sulfats oder Hydrochlorats aus Alkohol, Fällen der wässerigen Salzlösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren der Base aus einem Gemenge von viel Chloroform mit wenig Alkohol oder Essigester gereinigt. Je nach Concentration und anderen Nebenumständen erscheinen dann weisse, warzenförmige Gebilde oder farblose, glänzende, monokline Krystalle. Beide Formen zeigen den gleichen Schmelzpunkt. Das S-Protopin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigester und Aceton schwer löslich, leichter löst es sich in Chloroform. In Kali- oder Natronlauge ist das Alkaloid unlöslich, es löst sich aber etwas in Ammoniak. Eine Methoxylgruppe konnte nicht nachgewiesen werden. *Concentrirte Schwefelsäure* löst mit blauvioletter Farbe, welche bald schmutzigviolett und vom Rande her grün wird. *30 proc. Salpetersäure* wird von Protopin gelb gefärbt, ebenso anfangs das *Erdmann'sche Reagens*, dessen Färbung aber dann in Blauviolett, Blau und Grün übergeht, um schliesslich wieder gelb zu werden. *Froehde's Reagens* löst das Alkaloid mit blauer, vom Rande allmählich in Grün übergehender Farbe. *Vanadinschwefelsäure* färbt sich rothviolett, dann tiefblau. — *S-Protopinplatinchlorid*,  $(C_{20}H_{17}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ , fällt als voluminöser, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen krystallinisch wird. Es verliert bei  $100^\circ$  2 Mol. Wasser. — *S-Protopingoldchlorid*,  $C_{20}H_{17}NO_5, HCl + AuCl_3$ , bildet ein rothbraunes, amorphes Pulver. — *B) Ueber das Protopin aus der Wurzel von Chelidonium majus* (Georg Koenig). Das Alkaloid ist in dieser Wurzel von Selle<sup>1)</sup> gefunden worden. Verfasser hat es aus einem Präparate von E. Merck nach der Methode von Selle isolirt und mit dem Sanguinaria-Protopin verglichen, mit dem es in Allem übereinstimmt. Nur konnte Verfasser aus dem Platin doppelsalz,  $(C_{20}H_{17}NO_5HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ , bei  $100^\circ$  alle 4 Mol. Krystallwasser entfernen, während aus dem S-Protopinplatinchlorid bei dieser Temperatur nur zwei entwichen waren (s. oben). Diese Verschiedenheit bleibt unaufgeklärt. Der Schmelzpunkt des *Ch-Protopingoldchlorids*,  $C_{20}H_{17}NO_5HCl + AuCl_3$ , wurde zu  $198^\circ$  gefunden. — *C) Ueber das Chelerythrin der Wurzel von Chelidonium majus* (Georg Koenig). Das Alkaloid ist in der Wurzel nur in geringer Menge enthalten und wurde durch eine umständ-

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 228, 456.

liche Krystallisationsmethode isolirt, bezüglich welcher auf das Original verwiesen werden mufs. Es erwies sich in allen Stücken mit dem Sanguinaria-Chelerythrin identisch. Analysirt wurden die freie Base, das Platindoppelsalz und das Golddoppelsalz.

In der Einleitung zu vorstehend referirten Abhandlungen giebt Ernst Schmidt eine Zusammenstellung der bisher in verschiedenen Papaveraceen gefundenen Alkaloide. Ferner sind dort die Resultate der Untersuchung der physiologischen Wirkung von Chelidonin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Homochelidonin, Sanguinarin, Chelerythrin und Protopin zusammengestellt. Endlich wird hervorgehoben, dafs das Chelerythrin nicht, wie gemeinhin angenommen wird, der Träger der Giftigkeit von Chelidonium majus ist. *Tf.*

N. Orlow. Zur Pharmakochemie von Chelidonium majus<sup>1)</sup>. — Es wird ein neues Verfahren beschrieben, mittelst Pikrinsäure aus dem *Chelidonium majus* das *Chelidoxanthin* abzuscheiden. Es wurde aus dieser Pflanze auch ein neues Alkaloid dargestellt (*Chelilysin*), das noch näher zu untersuchen ist. Das Chelidoxanthin ist stickstoffhaltig und verhält sich wie ein Alkaloid; es wurde die Einwirkung verschiedener Reagentien auf dasselbe studirt. Frisches Kraut liefert 0,005 bis 0,01 Proc. Chelidoxanthin und bedeutend weniger Chelilysin. *Ld.*

G. Hell und Co. Ueber die Beurtheilung des officiellen Chinintannates der österreichischen Pharmakopoe<sup>2)</sup>. — Die für die Prüfung des *Chinintannates* von der Pharmakopoe gegebene Vorschrift wird als unbrauchbar bezeichnet; es soll von dem Präparate Folgendes verlangt werden: Es sei ein gelblichweisses, geruchloses Pulver von zusammenziehendem, schwach bitterem Geschmack, das durch Trocknen bei 100° 8 bis 10 Proc. Feuchtigkeit verliert und, getrocknet, 22 bis 23 Proc. Chinin und geringe Mengen Schwefelsäure enthält. Mit Wasser erwärmt, schmilzt es zu einer schwefelgelben Masse. In Wasser und concentrirtem Alkohol sei es nur theilweise löslich. Es löse sich in 20 Thln. heifsen 80 proc. Weingeistes zu einer klaren, weingelben Flüssigkeit auf und scheide beim Erkalten ungefähr ein Siebentel seines Gewichtes aus. Mit dem gleichen Gewichte 70 proc. Alkohols erwärmt, löse es sich zu einer klaren, honigbraunen Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten nichts ausscheiden soll. *Ld.*

Zd. H. Skraup und F. Konek von Norwall. Ueber neue Isomere der Jodäthylverbindungen von Chinaalkaloiden<sup>3)</sup>. — All-

<sup>1)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 325—328, 689—691. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 270. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 1968—1970.

gemein wird angenommen, daß die *Chinaalkaloide* ein tertiär gebundenes Stickstoffatom enthalten. Ob das zweite Stickstoffatom secundär oder tertiär ist, blieb zweifelhaft. Ein Beweis ist hier nur zu erbringen, wenn es z. B. beim Cinchonin gelingt, die Einwirkung eines Halogenalkyls so zu richten, daß dieses ausschließlich mit jenem Stickstoffatom in Reaction tritt, das intact bleibt, wenn die bekannten Halogenalkyladditionsproducte entstehen, deren quaternäre Natur gesichert ist. Je nachdem die neue Verbindung quaternär oder Salz einer Ammoniakbase ist, ergibt sich dann die Natur des zweiten Stickstoffatoms. Solche Isomere lassen sich gewinnen, wenn man die jodwasserstoffsäuren Salze mit Jodäthyl behandelt. So wurden durch Erhitzen der sogen. neutralen jodwasserstoffsäuren Salze von Cinchonin, Cinchonidin und Chinin mit Jodäthyl Verbindungen der Zusammensetzung  $HJ \cdot C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$  bzw.  $HJ \cdot C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$  erhalten, die schön krystallisirte, gelbe Salze sind und, mit Ammoniak zersetzt, dunkelgelbe bis orangerothe, basische Verbindungen der Formeln  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_5J$  bzw.  $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_2H_5J$  abscheiden. Diese gehen, abermals mit Jodäthyl erhitzt, in die schon bekannten Dijodäthyladditionsproducte über; isomer mit den früher erwähnten, gemischten Verbindungen  $HJ \cdot Alkaloid \cdot C_2H_5J$  sind Salze, die aus den bekannten Monojodäthylaten durch Neutralisiren mit Jodwasserstoff entstehen. Die Eigenschaften der neuen Isomeren machen es sicher, daß auch sie quaternäre Jodide sind, daß deshalb beide Stickstoffatome der bekannten Chinaalkaloide tertiär gebunden sind. Ihre Färbung giebt der öfter ausgesprochenen Vermuthung Gewißheit, daß die Chinaalkaloide bei Anlagerung ein Molekül einer einbasischen Säure oder eines Halogenalkyls mit jenem Stickstoffatom binden, das nicht dem Chinolinring angehört. *Ld.*

H. Skraup. Einige Umwandlungen des Chinins<sup>1)</sup>. — Von den früher von Skraup und Schubert<sup>2)</sup> aus den Jodwasserstoffadditionsproducten des Chinins gewonnenen jodfreien Substanzen haben sich einige bei näherer Untersuchung als Gemische erwiesen. Neuerdings wurden neben regenerirtem Chinin noch zwei von diesem verschiedene Alkaloide isolirt, von denen eines, ein Isomeres des Chinins, *Pseudochinin*, das andere *Nichin* genannt wird. Die jodfreien Basen entstehen, wenn man die Jodadditionsproducte des Chinins anhaltend mit Wasser, mit oder ohne Alkalizusatz, kocht, ferner beim Erwärmen mit alkoholischem Kali und

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chem. 14, 428—454. — <sup>2)</sup> Daselbst 12, 688.

bei der Behandlung mit Silbersalzen. Letztere bilden viel Nichin, alkoholisches Kali liefert etwa gleiche Mengen der drei Basen, kochendes Wasser erzeugt nur sehr wenig Nichin. Die Zusammensetzung des *Nichins* ergab sich zu  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , d. i. Chinin weniger einem C. Die Annahme, daß dieser Körper seine Entstehung einer Verunreinigung des Chinins verdanke, ist ausgeschlossen, weil jedes Chinin, auch das bei der Nichindarstellung regenerirte, in gleicher Weise Nichin liefert. Die Abspaltung des Kohlenstoffs geht erst bei den Reactionen vor sich, denen das fertige Jodwasserstoffadditionsproduct unterworfen wird. Aus den Reactionsflüssigkeiten mit kochendem Wasser oder Silbersulfatlösung konnten durch Wasserdampf geringe Mengen eines neutral reagirenden, Silbernitratlösung energisch reducirenden Körpers übergetrieben werden, wohl Formaldehyd. — Das *Pseudochinin* ist dem Chinin sehr nahe verwandt, es liefert ein Jodwasserstoffadditionsproduct, das dem des Chinins sehr ähnlich ist und bei der Zersetzung mit alkoholischem Kali ebenfalls in *Chinin*, *Nichin* und *Pseudochinin* übergeht, so daß also Chinin und Pseudochinin wechselseitig in einander überführbar sind. Nichin dagegen bildet ein ganz anderes Jodwasserstoffadditionsproduct, welches mit alkoholischem Kali neben regenerirtem Nichin ein neues Isomeres desselben, das *Pseudonichin*,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , liefert. — *Zersetzung des Chinintri-hydrojodids mit Kalilauge.* 1 Thl. Jodwasserstoffadditionsproduct wird mit 7 Thln. Alkohol, 7 Thln. Wasser und 1,5 Thln. Aetzkali geschüttelt und die entstehende Lösung gekocht. Nach etwa einer Stunde zeigt sich der aus einer Probe durch Wasser gefällte harzige Niederschlag nach dem Aufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure und nochmaligem Füllen mit Ammoniak (zur Entfernung mitgerissenen Jodkaliums) als jodfrei. Nach dem Wegkochen des Alkohols und Einengen scheiden sich die Basen ölig ab, sie werden mehrmals unter Wasser umgeschmolzen und erstarren beim Erkalten zu einem theilweise krystallinischen Harz. Dasselbe wird in 7 Thln. 95 proc. Alkohol heiß gelöst und  $\frac{3}{4}$  Thle. Oxalsäure in die Lösung eingetragen. Es scheidet sich alsbald das saure Oxalat des Nichins ab, welches mit Alkohol gewaschen wird. Aus 200 Thln. Chinin entstehen 60 bis 70 Thle. dieses Salzes. Aus den alkoholischen Mutterlaugen krystallisirt nach dem Einengen und längerem Stehen oder Einwerfen eines fertigen Krystalles das saure *Pseudochininoxalat* aus, welches mit eiskaltem Alkohol gewaschen werden kann. Die Mutterlauge wird ins Sulfat verwandelt und durch Umkrystallisiren das Chininsulfat isolirt. — *Nichin*,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ . — Das Oxalat wird aus heißem Wasser

umkrystallisirt oder besser in das saure Hydrochlorat verwandelt, wobei die Salze des Chinins und Pseudochinins in der Mutterlauge bleiben. Das freie Nichin fällt aus der Lösung seiner Salze beim Zusatz von Alkali als rasch krystallisirendes weißes Harz, beim Erkalten heißer Lösungen in weißen Nadeln. Es färbt sich im Lichte allmählich gelb, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht, doch merklich schwerer als Chinin. Es kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Mit Chlor und Ammoniak liefert es Chininreaction, es fluorescirt bei Gegenwart freier Schwefel-, Salpeter- oder Oxalsäure schön blau, kaum aber in salzsaurer Lösung. Aus Wasser und verdünntem Alkohol krystallisirt es mit 2 Mol. Krystallwasser, welche schon im Vacuum entweichen. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt unscharf bei  $102^{\circ}$ , die wasserfreie bei  $146^{\circ}$ .  $[\alpha]_D$  fand sich in 10 proc. Alkohollösung (98 proc. Alkohol) =  $-129,021^{\circ}$ . Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wurde gefunden zu:

	72,79	72,39	73,29	73,13	72,63	73,37	72,34	im Mittel	72,85	Proc.
resp.	7,96	7,50	8,29	7,91	7,36	7,67	7,46	" "	7,73	"

während sich berechnet für  $C_{20}H_{24}N_2O_2$  74,07 resp. 7,40, für  $C_{19}H_{22}N_2O_2$  73,55 resp. 7,09 und für  $C_{19}H_{24}N_2O_3$  73,04 resp. 7,69. Die Zusammensetzung  $C_{19}H_{24}N_2O_2$  wird auch durch die Analyse der Salze bestätigt. *Neutrales Sulfat*,  $(C_{19}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . — Aus der verdünnten alkoholischen Lösung der Base fallen beim Neutralisiren mit Schwefelsäure je nach Umständen feine, weiße Prismen oder durchsichtige, schiefe Tafeln aus. Letztere gehen beim Umkrystallisiren oder auch Stehen in der Mutterlauge oder Reiben mit dem Glasstabe in erstere über. Beide verwittern an der Luft und sind in Wasser und Weingeist leichter löslich als Chininsulfat. Meist enthält das Salz weniger Schwefelsäure als der Formel des Neutralsalzes entspricht. Leichter ist das saure Nichinsulfat,  $C_{19}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ , von constanter Zusammensetzung zu erhalten, es krystallisirt in dicken Säulen oder feinen, weißen Nadeln, löst sich in Wasser ziemlich leicht, nicht in absolutem Alkohol, so daß es durch letzteren leicht aus wässriger Lösung abgeschieden werden kann. Das Krystallwasser entweicht rasch bei  $100^{\circ}$ . Längere Zeit bei 125 bis  $130^{\circ}$  gehalten, liefert das Salz keine krystallisirende Base mehr. — Das saure Hydrochlorid,  $C_{19}H_{24}N_2O_2(HCl)_2$ , ist in kaltem Wasser mäßig leicht, schwerer in concentrirter Salzsäure und in Alkohol löslich, es zersetzt sich erst über  $200^{\circ}$  und schmilzt bei raschem Erhitzen bei 234 bis  $237^{\circ}$ . — Das saure Hydrojodid,  $C_{19}H_{24}N_2O_2(HJ)_2$ , ist gleichfalls

wasserfrei und krystallisirt aus Jodwasserstoff enthaltendem verdünntem Alkohol in gelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Prismen vom Schmelzpt. 221 bis 222°. — Das saure Nichinoxalat,  $C_{19}H_{24}N_2O_2(H_2C_2O_4)_2$ , ist auch in kochendem Wasser schwer, in heissem Wasser mäßig leicht löslich. Es krystallisirt wasserfrei in zu Drusen vereinigten mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpt. 194°. — Das Chloroplatinat,  $C_{19}H_{24}N_2O_2H_2PtCl_4$ , wurde nur amorph erhalten, das Gold doppelsalz nur als Oel. — Die *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Nichin* verläuft ganz wie die auf Chinin. Eine in Alkalien unlösliche Verbindung  $C_{19}H_{24}N_2O_2(HJ)_2$  entsteht beim Erwärmen der Base mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7. Das Gemisch erstarrt zu einem weichen Krystallklumpen und wird unter erneutem Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure 2½ Stunden unter Umrühren auf dem Wasserbade digerirt, nach dem Erkalten die Masse zerrieben und mit Alkohol gewaschen. Sie scheidet sich aus heissem 50proc. Alkohol wasserfrei in verwachsenen Fäden ab und schmilzt bei 227° unter Schäumen. Wird das Salz mit etwas mehr als 2 Mol. Ammoniak in Alkohol übergossen, so löst es sich farblos auf und nach Zusatz des vierfachen Volumens Wasser fällt die Substanz  $C_{19}H_{24}N_2O_2, HJ$  als bald erstarrendes Oel. Die Krystalle sintern bei etwa 60°, erstarren wieder und schmelzen dann unscharf bei 165 bis 170°. — Wird mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,90 24 Stunden im Wasserbade erwärmt, so löst sich eine Probe in Alkalilauge vollständig auf und wenn wie bei der alkaliunlöslichen Substanz verfahren wird, so erhält man gelbe, feine Nadeln der Zusammensetzung  $C_{19}H_{22}N_2O_2, (HJ)_3$ , welche in absolutem Alkohol schwer, in verdünntem leicht löslich sind und bei 219 bis 220° schmelzen. Die Entstehung dieser Substanz erfolgt unter Ersatz von  $CH_3$  durch H und zeigt nach Ansicht des Verfassers, daß im Nichin der Methoxychinolinkern intact ist und daß die eigenthümliche Abspaltung von einem Kohlenstoff in der „zweiten Chininhälfte“ eingetreten sein muß. — *Isonichin*,  $C_{19}H_{24}N_2O_2$ , entsteht, wenn die in Alkali unlösliche Jodwasserstoffverbindung des Nichins in gleicher Weise behandelt wird, welche vom Chininadditionsproduct zum Nichin führt. Das Oxalat bleibt in der Mutterlauge des regenerirten Nichinoxalats und diese Mutterlauge liefert das Isonichin als in Aether und Alkohol schwerer als Nichin lösliche Base vom Schmelzpt. 208 bis 209°, welche aus verdünntem Alkohol in benzoësäureähnlichen Schuppen krystallisirt, in alkoholischer Lösung alkalisch reagirt, in schwefelsaurer Lösung blau fluores-

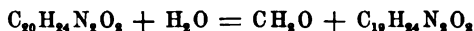
cirt und mit Chlorwasser und Ammoniak eine intensiv grüne Fällung liefert. Das *Chloroplatinat*,  $C_{19}H_{24}N_2O_2, H_2PtCl_6$ , fällt aus heisser Lösung in mikroskopischen Prismen. — *Einwirkung von Jodäthyl auf Nichin*. — Wird Nichin mit einem grossen Ueberschuss von Jodäthyl mehrere Tage stehen gelassen oder aber in alkoholischer Lösung mit 3 Mol. Jodäthyl eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und nach Verdunsten des Alkohols gebildetes Perjodid durch Natriumbisulfit zerstört, so erhält man durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gelbe, säulenförmige Krystalle vom Schmelzp.  $137^\circ$ , welche ziemlich luftbeständig sind, sich bei  $100^\circ$  aber rasch dunkel färben und die Zusammensetzung eines *Dijodäthylnichins*,  $C_{19}H_{24}N_2O_2(C_2H_5J)_2$ , 2 aq., zeigen. — Wird die concentrirte alkoholische Lösung des Nichins mit 1 Mol. Jodäthyl vermischt, so fallen bald feine Nadeln aus, welche, mit Aetheralkohol gewaschen und aus Weingeist umkrystallisirt, bei  $153$  bis  $154^\circ$  schmelzen und sich als *basisch jodwasserstoffsaures Nichin*,  $(C_{19}H_{24}N_2O_2)HJ$ , erweisen. Es erinnert dies an das Verhalten des secundär-basischen Thallins, bei welchem Jodäthyl ebenfalls in der Hauptsache Hydrojodid auskrystallisiren läßt, während tertiäre Base in der Mutterlauge bleibt. Im vorliegenden Falle konnte jedoch die Entstehung einer tertiären Base nicht nachgewiesen werden. Dagegen spricht für die secundäre Natur des *Nichins* sein *Verhalten gegen salpetrige Säure*. Wenn Nichin in stark salzsaurer Lösung unter Kühlung mit einer concentrirten Natriumnitritlösung versetzt wird, so tritt bald milchige Trübung ein und es scheidet sich ein langsam krystallisirendes Harz ab. Der Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserfreien Tafeln vom Schmelzp.  $172^\circ$ , Alkali zersetzt ihn unter Abscheidung einer Base und Bildung von Alkalinitrat. Er ist also wohl das *Nitrat des Nitrosoisonichins*, worauf auch die vollständige Analyse stimmt. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol, nicht aber in heissem Wasser, sehr leicht löslich. — Das freie *Nitrosoichin*,  $C_{19}H_{23}N_2O_2, NO$ , scheidet sich als gelbliches Harz ab, das unter Wasser allmählich erhärtet. Mit Salpetersäure liefert es das Nitrat zurück. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure zeigt es Grünfärbung. Bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure konnte die Bildung von Nichin nicht nachgewiesen werden, so daß die Natur des Körpers als Nitrosamin und damit auch die secundäre Natur des Nichins noch nicht zweifellos constatirt erscheint. — *Pseudochinin*. Das oben erwähnte, aus der Mutterlauge des Nichinoxalats auskrystallisirende Oxalat enthält, wie besondere Versuche darthaten,

aufser geringen Mengen von Verunreinigungen (Chinin) wesentlich nur *eine* Base. Früher waren drei verschiedene Nitrate isolirt worden, aber es hat sich herausgestellt, dafs sie einer und derselben Base angehören. Das *Pseudochinin*,  $C_{20}H_{24}N_2O_3$ , wird aus der Lösung seiner Salze in etwa 25 proc. heifsem Alkohol durch Ammoniak in wasserfreien Prismen gefällt, welche bei 190 bis 191° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist in Wasser fast nicht, in verdünntem Alkohol schwer, in absolutem leicht löslich. Aether löst sehr wenig. Die salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure Lösung fluorescirt wie Chinin; Chlorwasser und Ammoniak erzeugt Chininreaction. 100 Thle. Alkohol vom spec. Gew. 0,9641 lösten bei 22° 0,363, 0,375 und 0,388 Thle. der Base, welche aus den oben erwähnten verschiedenen Nitraten stammte.  $[\alpha]_D$  wurde in 10 proc. Lösung in 98 proc. Alkohol bestimmt zu  $-164,44^\circ$ . — *Neutrales Nitrat* wird meist wasserhaltig von der Formel  $C_{20}H_{24}N_2O_3 \cdot HNO_3 \cdot H_2O$ , unter Umständen aber auch wasserfrei erhalten. Das wasserhaltige Salz bildet Prismen, ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem reichlich löslich und löst sich leicht in Alkohol. Es sintert bei 130°, verliert Wasser und das trockene Salz schmilzt dann wieder bei 220° unter Zersetzung. — Das *basische Nitrat*,  $(C_{20}H_{24}N_2O_3)_2 \cdot HNO_3 \cdot 3H_2O$ , bildet lange, weifse Nadeln, in Wasser wie in Alkohol schwer löslich, verliert sein Krystallwasser schon im Vacuum und schmilzt bei 175 bis 177°. — Das *neutrale Hydrochlorid*,  $C_{20}H_{24}N_2O_3 \cdot HCl \cdot \frac{1}{2}aq.$ , krystallisirt aus heifsem Wasser in spröden Prismen, welche ihr Krystallwasser im Vacuum verlieren und bei 256 bis 257° schmelzen. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, löst sich aber leicht in überschüssiger Salzsäure und diese Lösung trocknet glasig ein. Ebenso wenig wie das saure Hydrochlorat konnte das Sulfat krystallisirt erhalten werden. — Das *Chloroplatinat*,  $C_{20}H_{24}N_2O_3 \cdot H_2PtCl_6$ , bildet in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche, wasserfreie Blättchen. — *Jodwasserstoffadditionsproduct des Pseudochinins*,  $C_{20}H_{24}N_2O_3(HJ)_3$ , wird gebildet beim Erwärmen der Base mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7, wobei Lösung eintritt und erst beim Erkalten ein Oel sich abscheidet. Wird dieses mit Alkohol behandelt, so bleiben Krystalle zurück, welche mit dem Chininderivat in Schmelzpunkt, Form, Löslichkeit und Zusammensetzung, sowie im Verhalten gegen Ammoniak und alkoholisches Kali übereinstimmen. Trotzdem scheint dem Verfasser die Identität beider Producte zweifelhaft. — Das von Lippmann und Fleifsnier aus Chinin durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Jodwasserstoff erhaltene



Isochinin ist nach den Versuchen des Verfassers ein Gemenge von mindestens zwei verschiedenen Basen. — Schliesslich wurde eine vergleichende Voruntersuchung des Verhaltens von *Chinin*, *Pseudochinin* und *Nichin* bei der *Oxydation* gemacht und constatirt, dass unter gleichen Bedingungen *Kaliumpermanganat* die neuen Basen rascher angreift und zu gröfseren Theilen in alkalionlösliche Stoffe überführt, als das Chinin. Ausserdem liefert Chinin an flüchtigen Säuren nur Ameisensäure, Pseudochinin daneben etwas Essigsäure, welche beim Nichin vorherrscht. Aehnliches wurde bei der Oxydation mit Chromsäure beobachtet. Bei der Verarbeitung der Oxydationsflüssigkeit auf Chininsäure nach der früher vom Verfasser gegebenen Vorschrift standen die Ausbeuten bei Chinin, Pseudochinin und Nichin im Verhältnifs 1,40:0,64:0,22. *Tf.*

Ed. Lippmann und F. Fleifsner. Ueber Isochinin und Nichin<sup>1)</sup>. — Im Gegensatz zu Skraup<sup>2)</sup> halten die Verfasser daran fest, dass ihr aus Hydrojodchinin dargestelltes „*Isochinin*“ eine einheitliche Substanz sei. Sie fanden, dass sich ihre Base als ziemlich schwer lösliches, neutrales Hydrochlorid reinigen lässt und dass die daraus hergestellte Base die gleichen Eigenschaften zeigt, wie die nach der früheren Methode durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigte. Der Schmelzpunkt wurde neuerdings zu 185° gefunden (ursprünglich 186°, später irrthümlich in 182° corrigirt). Eine Base vom Schmelzpunkt des Pseudochinins, 190 bis 191°, konnten die Verfasser nicht auffinden. — Sie haben des weiteren *Nichin* nach den von Skraup angegebenen Methoden, sowie aus Hydrojodchinin mit Silbernitratlösung dargestellt und ein aus wasserhaltigem Aether krystallisirendes, in diesem schwer lösliches Hydrat  $3C_{19}H_{24}N_2O_2, 2H_2O$  analysirt. Im Uebrigen decken sich ihre Resultate mit denen von Skraup. Die von letzterem gegebene Bildungsleichung für Nichin:



zweifeln sie an, weil es ihnen nicht gelang, selbst bei Verwendung von 50 g Hydrojodchinin, die Bildung von Formaldehyd oder Ameisensäure zu constatiren. *Tf.*

O. Hesse. Vorläufige Mittheilung über Chinin, Cinchonidin und Conchinin<sup>3)</sup>. — Salzsaures Chinin, mit rauchender Salzsäure bei 85° behandelt, geht unter Addition der Salzsäure in *Hydrochlorchinindichlorhydrat*,  $C_{20}H_{25}ClN_2O_2, 2HCl$ , über. Wird dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 14, 553—558. — <sup>2)</sup> Vgl. vorhergehendes Referat. —

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 276, 125—127.

gelöst, so entsteht *Hydrochlorchininsulfonsäure*. *Cinchonidin* verhält sich ganz ähnlich. Aus dem Conchinin wird leicht das Dichlorhydrat der Hydrochlorbase,  $C_{20}H_{22}ClN_2O_2$ ,  $2HCl$ , gewonnen, welches durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure in die Sulfonsäure übergeht. In den Mutterlaugen des Dichlorhydrates bleiben zwei Basen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Isoconchinin*, gelöst. *Ld.*

Société Anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Verfahren zur Darstellung von Chinin und Homologen desselben aus Cuprein<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 64832 vom 5. Mai 1891. — Man erhitzt in einem Autoclaven eine Lösung von 3,10 kg Cuprein und 0,25 kg Natrium in 30 kg Methylalkohol unter Hinzufügen von 1 kg Methylbromid zehn Stunden lang auf 120 bis 130°. Der vom Alkohol befreite Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge behandelt und aus dem trockenen Rückstande das *Chinin* mit Aether ausgezogen. Das Methylbromid kann auch durch Methylchlorid, -jodid, -nitrat oder -sulfat ersetzt werden. Wendet man an dessen Stelle die entsprechenden Aethyl- oder Propylverbindungen an, so erhält man *Aethylcuprein* (*Chinäthylin*, Schmelzp. 160°) bzw. *Propylcuprein* (*Chinopropylin*, Schmelzp. 164°). Alle diese Aether des Cupreins zeigen in verdünnter, schwefelsaurer Lösung eine prächtige blaue Fluorescenz. *Sd.*

Rudolph von Bucher. Ueber das Chitenin<sup>2)</sup>. — Die Darstellung des *Chitenins* wird dadurch vereinfacht, dafs nach beendeter Oxydation<sup>3)</sup> die Reaktionsmasse mit dem gleichen Volumen Alkohol 15 Minuten gekocht und die entstehende Chiteninlösung vom Braunstein filtrirt wird. Wird nun der Alkohol weggekocht, so fällt beim Erkalten das Chitenin aus in einer Ausbeute von 60 bis 70 Proc. der theoretisch möglichen Menge. — Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chitenin nach der Schotten-Baumann'schen Methode ergab kein Resultat, wohl aber wurde ein *Monobenzoylderivat*,  $C_{19}H_{21}N_2O_4C_6H_5CO$ , erhalten, als wasserfreies Chitenin mit  $2\frac{1}{2}$  Thln. Benzoylchlorid zwei Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Das Chitenin ballt sich ohne Salzsäureentwicklung zu Klumpen zusammen, nach Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids mit Aether wird mit Alkohol aufgenommen und mit Aether das Chlorhydrat krystallinisch gefällt. Durch Soda wird aus seiner Lösung das freie Benzoylproduct amorph abgeschieden. Es ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in Wasser und Ligroin nicht oder wenig löslich und

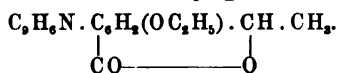
<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 68. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 14, 598—611. — <sup>3)</sup> Skraup, Ann. Chem. 199, 344.

schmilzt bei  $85^{\circ}$ . — Das *Chloroplatinat* des Benzoylchitenins,  $C_{19}H_{21}N_2O_4 \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot H_2PtCl_6$ , ist ein hellgelbes, krystallinisches, in verdünnter Salzsäure sehr schwer lösliches Pulver. — Bei der Verseifung mit Alkali liefert das Benzoylchitenin Chitenin zurück. — Wird Chitenin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht, so tritt Lösung ein, es entsteht eine gummiartige Substanz, aus welcher ein krystallinisches, schwer lösliches Platindoppelsalz gewonnen wurde, dessen Analysenzahlen auf das Vorliegen eines *Triacetylchitenins* deuten. — Mit Alkohol und Salzsäure läßt sich das Chitenin äthyliren, nach dem Eindampfen der Reaktionsmasse zur Syrupconsistenz tritt reichliche Krystallisation ein. Die Krystalle werden durch Lösen in Alkohol und fractionirtes Fällen mit Aether, wobei gefärbte Antheile zuerst ausfallen, gereinigt. Aus dem salzsauren Salze wurde die Base bereitet. Diese fällt amorph, löst sich in wasserhaltigem Aether auf und scheidet sich beim Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium in derben, weißen Nadeln aus, welche durch Wasser leicht vom Chlorcalcium befreit werden können. Sie wurden nochmals aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt. Der *Chiteninäthyläther*,  $C_{19}H_{21}N_2O_4(C_2H_5)$ , schmilzt bei  $198^{\circ}$ . Bei der Verseifung mit Natronlauge geht er glatt in Chitenin über. Wird er mit Benzoylchlorid gekocht, so wird Benzoylchitenin vom Schmelzp.  $85^{\circ}$  gewonnen. Jodäthyl erzeugt mit dem Chiteninäthyläther beim Kochen in alkoholischer Lösung ein *Jodäthylat*,  $C_{19}H_{21}N_2O_4 \cdot C_2H_5 \cdot J$ . Salpetrige Säure wirkt auf Chiteninäthyläther nicht ein. Das Chitenin ist also doppelt tertiär-basisch. — *Chitenin und Jodwasserstoffsäure*. Das Chitenin erwies sich nicht fähig, gleich dem Chinin Jodwasserstoff zu addiren. Werden 5 g Chitenin mit 50 g Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,7 etwa drei Stunden am  $50^{\circ}$  warmen Rückfluskühler zum Sieden erhitzt, so entweicht kein Jodmethyl mehr und nach dem Abdestilliren der Säure im Vacuum bleibt eine zähe, amorphe Masse, welche mit heißem Wasser verrührt und mit Natriumbisulfat von Jod befreit wird. Beim Erkalten fällt dann das sehr schwer lösliche Sulfat des Spaltungskörpers krystallinisch aus. Dieses wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und in heißer Lösung mit Soda zersetzt. Dabei fällt die Base sofort in farblosen Prismen, während sie aus concentrirten Lösungen gallertartig ausfällt. Das *Chitenol*,  $C_{18}H_{20}N_2O_4 \cdot H_2O$ , ist in Wasser, Alkohol und Aether kaum löslich, leicht in Säuren und Alkalien. Aus letzterer Lösung wird es von Kohlensäure wieder abgeschieden. Bei  $120^{\circ}$  verliert die Substanz 1 Mol. Wasser, über  $270^{\circ}$  erhitzt, zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen.

Das salzsaure Salz giebt mit wenig Eisenchlorid eine rothe Färbung. Chlorwasser und Ammoniak erzeugt Chininreaction. — Das *Sulfat*,  $C_{18}H_{20}N_2O_4 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ , bildet feine, hellgelbe Blättchen, ist luftbeständig und verliert sein Krystallwasser nur langsam bei  $120^\circ$ , es löst sich erst in etwa 330 Thln. kochenden Wassers. — Das *Hydrochlorid*,  $C_{18}H_{20}N_2O_4 \cdot 2HCl + H_2O$ , ist in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt in Tafeln. Das *Chitenolchloroplatinat*,  $(C_{18}H_{20}N_2O_4 \cdot HCl)_2 H_2PtCl_6$ , krystallisirt in gelben Prismen. Ein Goldsalz constanter Zusammensetzung konnte nicht erhalten werden. — Die Oxydation des Chitenols hat bisher nicht zu krystallinischen Producten geführt.

If.

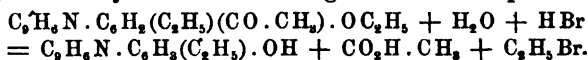
Wilhelm Koenigs. Ueber Oxydationsproducte des Apocinchens<sup>1)</sup>. — Nach früheren<sup>2)</sup> Untersuchungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter ist das *Apocinchen* entsprechend der Formel  $C_9H_6N \cdot C_{10}H_{12} \cdot OH$  zusammengesetzt; es enthält einen Chinolinrest und einen in Stellung Py-3 damit verbundenen homologen Phenolrest  $C_{10}H_{12} \cdot OH$ . Durch Oxydation seines Aethyläthers mit Salpetersäure wurde die *Aethylapocinchensäure*,  $C_9H_6N \cdot C_8H_7(CO_2H) \cdot OC_2H_5$ , und daraus durch Abspaltung von Aethyl und Kohlendioxyd das *Homapocinchen*,  $C_9H_6N \cdot C_8H_8 \cdot OH$ , erhalten, wonach die Formel des Apocinchens weiter in  $C_9H_6N \cdot C_8H_7(C_2H_5)OH$  aufgelöst werden kann. Es sollte nun ermittelt werden, ob das Homapocinchen den Benzolkern des Phenolrestes  $C_8H_8 \cdot OH$  direct an das Py-3-Kohlenstoffatom des Chinolins gebunden enthält, oder ob noch ein oder zwei Kohlenstoffatome sich zwischen dem Chinolin- und Benzolrest befinden. Dafs keine zwei Kohlenstoffatome als Zwischenglieder zwischen beiden Ringen stehen, wurde schon früher<sup>3)</sup> durch Synthese der drei isomeren Hydroxybenzyllepidine, von denen keines mit dem Homapocinchen übereinstimmt, gezeigt. Die vorliegende Untersuchung führt den Nachweis, dafs überhaupt kein Kohlenstoffatom zwischen Chinolin- und Benzolrest eingeschaltet ist, dafs Homapocinchen und Apocinchen also Derivate des Py-3-Phenylchinolins,  $C_9H_6N \cdot C_8H_8$ , sind. — Bei der Oxydation des Aethylapocinchens mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen neben Aethylapocinchensäure zwei neue krystallisirte Producte, das *Ketoäthylapocinchen*,  $C_9H_6N \cdot C_8H_2(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot OC_2H_5$ , und das *Lacton der Aethylapocinchenoxysäure*:



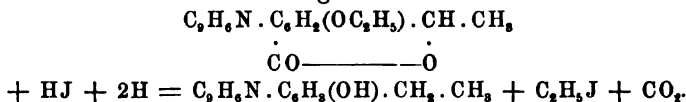
<sup>1)</sup> Ber. 26, 713—721; als Mitarbeiter ist Karl Bernhart genannt. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1881, S. 940; f. 1886, S. 1707; f. 1887, S. 2209. — <sup>3)</sup> JB. f. 1888, S. 1193.

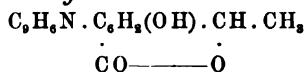
Das Ketoäthylapocinchen schmilzt bei 104 bis 106° und giebt ein krystallisirtes Oxim vom Schmelzp. 181 bis 184°. Kocht man das Keton mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so geht es unter Abspaltung von Aethylbromid und Essigsäure in Homapocinchen über:



Diese auffällige Abspaltung des Acetyls konnte auch bei einem einfacher constituirten Keton bewerkstelligt werden. *p*-Amidoacetophenon,  $[\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_2$ , zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 200 bis 210° in Anilin und Essigsäure. — Das Lacton der Aethylapocinchenoxysäure entsteht auch beim Kochen der Aethylapocinchensäure mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, enthält also die  $\text{CO}_2$ -Gruppe der genannten Säure. Das Lacton schmilzt bei 212 bis 213°; es löst sich nicht in Sodalösung, läßt sich aber durch Kochen mit alkoholischen Alkalien in die Salze der Oxysäure überführen und durch Erwärmen mit überschüssiger Essigsäure oder Mineralsäure wieder daraus regeneriren. Durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 100° läßt sich das Lacton nahezu quantitativ in Homapocinchen überführen nach der Gleichung:



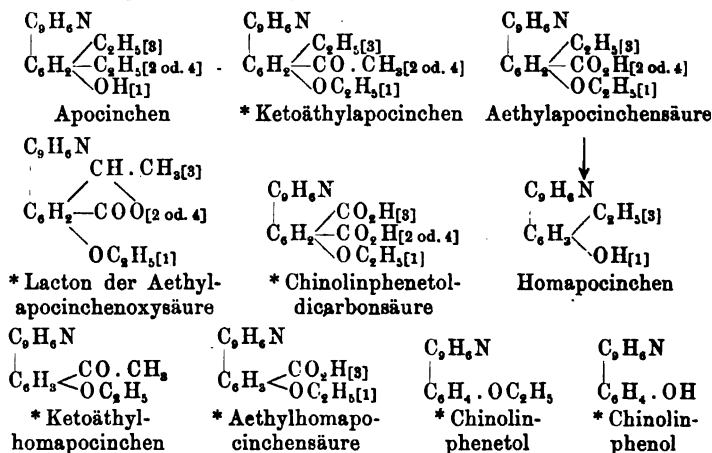
Bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure verliert das Lacton Aethylbromid und geht in das krystallisirte Lacton der Apocinchenoxysäure:



über, das bei 274° schmilzt. Wenn man dieses in Natronlauge lösliche, in kalter Sodalösung unlösliche Lacton mit überschüssiger Baryt- oder Natronlauge kocht, so verwandelt es sich in die Salze der Apocinchenoxysäure. Die neutrale Baryumsalzlösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe, auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindende Färbung. Durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor läßt sich dieses Lacton ebenfalls in Homapocinchen überführen. — Gegen Oxydationsmittel ist das Lacton der Aethylapocinchenoxysäure sehr beständig. Kochende Salpetersäure, sowie eine Mischung von Kaliumbichromat und Eisessig wirken kaum darauf ein, ebenso wenig Brom in Chloroformlösung. Kaliumpermanganat wirkt auf das äthylapocinchenoxy-

saure Kalium selbst beim Erwärmen nur außerordentlich langsam oxydirend. Nur wenn man die alkalische Lösung der Säure mit einer kalt bereiteten Lösung von Brom in überschüssiger 10proc. Natronlauge gelinde erwärmt, wird sie fast quantitativ zu Tetra-bromkohlenstoff und der zweibasischen *Chinolinphenetoldicarbonsäure*,  $C_9H_6N \cdot C_6H_2(CO_2H)_2 \cdot OC_2H_5$ , oxydirt. Letztere schmilzt unter Gasentwicklung unscharf zwischen 230 und 240°. Sie löst sich kaum in Wasser, wohl aber in kochenden verdünnten Mineralsäuren, wonach beim Erkalten die betreffenden Salze auskrystallisiren, die durch kochendes Wasser wieder zerlegt werden. Die Säure giebt ferner gut charakterisirte Metallsalze, worin 2 At. Wasserstoff durch Kalium, Natrium, Baryum oder Silber vertreten sind. Das Silbersalz ist sehr schwer löslich. Durch Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid läßt sich die Dicarbonsäure leicht in ihr *Anhydrid*,  $C_9H_6N \cdot C_6H_2(OC_2H_5) : (CO)_2O$ , überführen, welches nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform oder Essigäther bei 210 bis 211° schmilzt und mit kochender Sodalösung die ursprüngliche Säure regenerirt. Mit Resorcin verbindet sich das Anhydrid zu einem Körper, welcher eine dem gewöhnlichen Fluoresceïn ähnliche, sehr intensive Fluorescenz zeigt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert die Dicarbonsäure Cinchoninsäure. — Die Oxydation des Aethylhomapocinchens,  $C_9H_6N \cdot C_6H_5(C_2H_5) \cdot OC_2H_5$ , mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd oder Braunstein giebt neben Cinchoninsäure ebenfalls zwei neue krystallisirte Producte, nämlich das *Ketoäthylhomapocinchen*,  $C_9H_6N \cdot C_6H_5(CO \cdot CH_3) \cdot OC_2H_5$ , und die *Aethylhomapocinchensäure*,  $C_9H_6N \cdot C_6H_5(CO_2H) \cdot OC_2H_5$ . Das Ketoäthylhomapocinchen schmilzt bei 107 bis 109°, giebt ein gut krystallisirtes Platinchloriddoppelsalz und ein krystallisirtes Phenylhydrazon vom Schmelzp. 218 bis 220°. Beim Erwärmen des Ketons in methylalkoholischer Lösung mit Jod und Kaliumcarbonat entsteht Jodoform und Aethylhomapocinchensäure. Nahezu quantitativ wird diese Säure aus dem Keton durch Behandlung mit alkalischer Bromlösung erhalten. Durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure entsteht aus dem Keton neben Aethylbromid ein in Natronlauge lösliches, aber nicht krystallisirendes Product. — Die *Aethylhomapocinchensäure* schmilzt bei 253 bis 254°. Sie giebt ein sehr schwer lösliches krystallinisches Silbersalz. Bei längerem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure spaltet sie nur das Aethyl, aber keine Kohlensäure ab und geht in die *Homapocinchensäure*,  $C_9H_6N \cdot C_6H_5(OH) \cdot CO_2H$ , über, welche bei 290° noch nicht schmilzt, ein gut krystallisirtes Hydrobromid und ein unlösliches Silbersalz bildet. — Durch Erhitzen des äthylhomapocinchen-

sauren Silbers auf 280 bis 290° entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd das *Chinolinphenetol*,  $C_9H_8N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ . Aus heißer verdünnter Salpetersäure scheidet sich beim Erkalten das *Nitrat* dieser Basis in citronengelben Krystallen aus. Die freie Base krystallisirt aus verdünntem Weingeist und schmilzt bei 80 bis 81°. Die Lösungen in Aether oder Ligroin zeigen schwach blaue Fluorescenz. Durch Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure kann man das Phenetol in das *Chinolinphenol*,  $C_9H_8N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , überführen. Es krystallisirt farblos aus Weingeist, schmilzt bei 208°, löst sich in fixen Alkalien und in Mineralsäuren mit gelber Farbe und wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder farblos ausgefällt. Das chlorwasserstoffsäure, bromwasserstoffsäure und das Platinchloriddoppelsalz krystallisiren gut und sind in der Kälte ziemlich schwer löslich. Das chlorwasserstoffsäure Salz schmilzt bei 260°. Dieses Chinolinphenol kommt dem  $\gamma$ -Phenolchinolin<sup>1)</sup> in seinen Eigenschaften am nächsten. Ob es damit identisch ist, soll durch Synthese entschieden werden. In folgender Tabelle sind die Oxydationsproducte des Apocinchens und Homapocinchens zusammengestellt; die neu dargestellten Verbindungen sind mit einem Stern bezeichnet. Die Gründe für die angenommene Stellung der Substituenten im Phenyl sind, soweit sie sich nicht aus Vorstehendem von selbst ergeben, im Original nachzusehen.



Wie aus dem Cinchonin das Apocinchen, so entsteht aus dem Chinin und Conchinin das *Apocinchen*,  $C_9H_5(OH)N \cdot C_{10}H_{12} \cdot OH$ .

<sup>1)</sup> JB. f. 1887, S. 1039.

Sehr wahrscheinlich besitzen die stickstofffreien Reste  $C_{10}H_{12}.OH$  in beiden Basen die nämliche Constitution, so dafs auch das Apochinen sich vom Py-3-Phenylchinolin ableiten würde. O. H.

O. Hesse. Ueber Cinchonin <sup>1)</sup>. — Experimentell wurden Cinchonin, sein Hydrochlor- und Hydrochlorsulfonsäurederivat,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isocinchonin,  $\alpha$ -Hydrochlorisocinchonin, Apoisocinchonin und sein Hydrochlorderivat, Homocinchonin, Pseudocinchonin, Isoapocinchonin, Dicinchonin, Apocinchonin, Diapocinchonin untersucht. Die Zahl der möglichen Isomeren des Cinchonins ist nahezu erreicht worden, indem zehn Alkaloide von der allgemeinen Formel  $C_{19}H_{22}N_2O$  erhalten wurden, nämlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isocinchonin, Apoisocinchonin, Apocinchonin, Isoapocinchonin, Diapocinchonin, Dicinchonin, Homocinchonin, Pseudocinchonin, Cinchonin, dazu kommt noch das Cinchonin, das  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cinchonin von Pum, ferner das Cinchonibin und Cinchonifin von Jungfleisch und Léger. Das  $\beta$ -Cinchonin ist vielleicht identisch mit Homocinchonin, bezüglich des  $\gamma$ -Cinchonins ist Hesse der Meinung, dafs es neu ist, ferner hält er Pum's Trihydrojodisocinchonin für das Dijodhydrat von Hydrojodapoisocinchonin. Es ist wahrscheinlich, dafs das Cinchonibin oder das Cinchonifin, oder beide zum Homocinchonin in Beziehung stehen. Was die Entstehung der beiden Isocinchonine betrifft, so hängt dieselbe nicht nur vom Ausgangsmateriale, sondern auch von der Stärke der einwirkenden Schwefelsäure und von der Temperatur ab. — Die Erklärung von Jungfleisch und Léger betreffend das Entstehen der Oxycinchonine ist nicht befriedigend, danach müfste eine Reduction der einwirkenden Schwefelsäure stattfinden, die nie beobachtet wurde. Hesse ist der Meinung, dafs bei den Versuchen der genannten Autoren anfänglich ein Oxycinchonin vorhanden war, ob dasselbe bei der fraglichen Reaction in zwei Isomere, oder nur partiell in ein Isomeres übergang, wird wohl die Zukunft entscheiden. Nach Hesse's Versuchen ist das Resultat der Einwirkung von Salzsäure nicht übereinstimmend mit dem bei der Anwendung von Schwefelsäure. Erstere erzeugt  $\alpha$ -Isocinchonin, letztere  $\beta$ -Isocinchonin, dies jedoch nur unter gewissen Verhältnissen, sonst entsteht auch  $\alpha$ -Isocinchonin. Das Cinchonin ist bisweilen von dem Homocinchonin begleitet. Das Entstehen von  $\alpha$ -Isocinchonin aus Hydrochlorcinchonin und von  $\beta$ -Isocinchonin aus Hydrochlorapocinchonin ist ein interessantes Merkmal für die Verschiedenheit der beiden sich sonst fast gleich verhaltenden Hydrochlorbasen und mahnt zur

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 88—124.



Vorsicht bei der Beurtheilung sich ähnlich verhaltender Basen, andererseits ergibt sich daraus, wie leicht eine Base in eine andere übergehen kann. Es kann daher eine oder die andere Base schon bei der Abscheidung aus der Pflanze oder bei der Reinigung eine Umlagerung erleiden. — Zum Schluss wird ein Schema angefügt, aus welchem nach Hesse's Ansicht die wichtigsten Umwandlungen des Cinchonins leicht ersichtlich sein dürften. *Ld.*

M. Freund und W. Rosenstein. Beitrag zur Kenntniss des Cinchonins<sup>1)</sup>. — Die Art der Bindung des einen Stickstoffatoms im *Cinchonin* ist durch den Nachweis eines Chinolincomplexes bekannt, über die Function des anderen Stickstoffatoms in der zweiten noch nicht völlig erforschten Hälfte des Alkaloids weifs man nur wenig Positives. Es wurde versucht, dieses Stickstoffatom durch erschöpfende Methylierung aus dem Molekül des Cinchonins zu eliminiren; in der That gelang es, drei Methylgruppen in das Alkaloid einzuführen und zu beweisen, dafs sie alle an das Stickstoffatom des zweiten Complexes treten. Das Endproduct der Methylierung zerfällt bei Behandlung mit Alkali in Trimethylamin und eine nur ein Stickstoffatom enthaltende Verbindung. Die bisher ähnlich abgebauten Alkaloide waren entweder secundäre Amine oder solche tertiäre Basen, in denen der Stickstoff mit wenigstens einer Methylgruppe beladen war. Dies trifft für das Stickstoffatom im zweiten Complex der Chinaalkaloide nicht zu, denn König und Comstock<sup>2)</sup> beobachteten die Spaltung des *Cinchens* in Ammoniak und *Apocinchen* und damit stimmt überein, dafs erst nach dreimaliger Addition von Methyl Abspaltung von Trimethylamin erfolgt. Nach den Resultaten der Alkylierung wird man die Ansicht, dafs das Cinchonin und die anderen Chinaalkaloide bitertiäre Basen sind, kaum fallen lassen können, allerdings sprechen Versuche von Skraup dagegen, aber vielleicht lassen sich die Widersprüche dadurch erklären, dafs in der zweiten Hälfte der Chinaalkaloide unter dem Einflufs gewisser Reagentien Verschiebung eines Wasserstoffatoms unter Bildung einer Imidgruppe stattfindet. Gegen die frühere Annahme, dafs der zweite Complex der Chinaalkaloide aus einem reducirten Chinolinkern besteht, spricht auch die Beständigkeit des Dimethylcinchonins. — Das *Dimethylcinchonin* wurde durch Zerlegen des Methylcinchoninjodmethyllats mit Kali als farbloses, nicht erstarrendes Oel gewonnen, von demselben wurden untersucht: das Chlorhydrat, das Platindoppelsalz, das Bromhydrat, Jodhydrat, Pikrat, Zink- und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 277—290. — <sup>2)</sup> Ber. 14, 1855.

Quecksilberdoppelsalz, ferner Dimethylcinchoninmethyljodid, Dimethylcinchoninjodäthylat, Dimethylcinchoninbenzylchlorid. Wenn in den Producten der successiven Methylierung die Methylgruppen sich im zweiten Complex des Alkaloids befinden, so müssen sie bei der Oxydation mit Chromsäure *Cinchoninsäure* liefern; in der That wurden aus Methylcinchonin, Dimethylcinchonin, Methylcinchoninmethylsulfat und Dimethylcinchoninmethylsulfat beträchtliche Mengen von Cinchoninsäure erhalten. Dimethylcinchoninmethyljodid, sowie das Chlorid werden durch Aetznatron zerlegt, dabei entsteht *Trimethylamin* und eine Base, die noch nicht im reinen Zustande gewonnen wurde, ihr Platinsalz gab bei der Analyse einen Platingehalt, welcher der Formel  $(C_{19}H_{19}NOHCl)_2PtCl_4$  entspricht.

Ld.

E. Léger. Sur la benzoylcinchonine<sup>1)</sup>. — Schützenberger<sup>2)</sup> hat im Jahre 1858 zuerst das *Benzoylcinchonin* dargestellt und als eine amorphe Substanz beschrieben. Léger erhielt dasselbe in Form farbloser, prismatischer Krystalle, welche in Alkohol, sowie in Aether löslich sind und bei 105 bis 106° schmelzen. Die Lösung des Benzoylcinchonins ist linksdrehend,  $[\alpha]_D = -22,26$  ( $p = 1$ ),  $-25,35$  ( $p = 5$ ); die Lösung in Säuren hat ein geringeres Drehungsvermögen, das mit der Zunahme der Säure abnimmt und schliesslich sogar ein entgegengesetztes werden kann. Mit Säuren bildet das Benzoylcinchonin neutrale und basische Salze, mit Jodmethyl, sowie mit Jodäthyl verbindet es sich direct, indem sich 1 oder 2 Mol. derselben addiren. Das Benzoylcinchonin ist nach der Formel  $C_{19}H_{21}(C_7H_5O)N_2O$  zusammengesetzt. Ld.

Ed. Lippmann und F. Fleisner. Ueber das Pseudocinchonin<sup>3)</sup>. — Nach demselben Verfahren wie früher<sup>4)</sup> das Chinin haben die Verfasser jetzt auch das Cinchonin in isomere Verbindungen umgewandelt. Das Hydrojodeinchoninhydrojodid,  $C_{19}H_{21}N_2O \cdot 3HJ$ , wird mit seinem zehnfachen Gewicht Wasser im geschlossenen Rohr fünf bis sechs Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystallnadeln aus, ein Gemenge der sauren jodwasserstoffsäuren Salze von Cinchonin, Isocinchonin und Pseudocinchonin. Man zerlegt sie mit Ammoniak, wäscht mit Wasser aus und neutralisirt die Basen mit verdünnter Schwefelsäure. Das Pseudocinchoninsulfat ist schwerer löslich, als die beiden anderen, und krystallisirt aus der eingeeengten Lösung

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 714—718; Compt. rend. 117, 110. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 47, 233. — <sup>3)</sup> Wien. Akad. Ber. 102, Abtheil. II b, 371—375; oder Monatsh. Chem. 14, 371—375; vgl. folgendes Referat. — <sup>4)</sup> JB. f. 1891, S. 2132.

in verfilzten Nadeln. Durch sechsmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird es rein erhalten. Das *neutrale Pseudocinchoninsulfat*,  $2\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4$ , krystallisirt in wasserfreien, langen, feinen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, in Weingeist, verdünnten Säuren leichter löslich sind. 100 ccm gesättigte wässerige Lösung von  $20^\circ$  enthalten 0,82 g Salz. Das freie *Pseudocinchonin*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ , ist ein weißer, anfangs flockiger, später körnig werdender Niederschlag. Es schmilzt bei  $214$  bis  $216^\circ$ , löst sich frisch gefällt reichlich in Aether, fällt aber alsbald zum größten Theil schön krystallisirt wieder aus. In heißem Weingeist löst sich die Base leicht und kann daraus umkrystallisirt werden. Auch in Chloroform und Benzol ist sie löslich, fast unlöslich aber in Wasser. Das neutrale *Nitrat* krystallisirt gut. Das neutrale Hydrochlorid, sowie die meisten anderen Salze sind leicht löslich und krystallisiren schwer. Das *Platinchloriddoppelsalz*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}, \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , krystallisirt in wasserfreien, wahrscheinlich monosymmetrischen, vierseitigen, orangegelben Blättchen. Das *Bijodhydrat*,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}, 2\text{HJ} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt in gelben Nadeln, welche sich in heißem Wasser leichter als in kaltem lösen. — Aus der Mutterlauge des Pseudocinchoninsulfates konnten Isocinchonin, sowie unverändertes Cinchonin isolirt werden. O. H.

Ed. Lippmann und F. Fleisner. Ueber Allocinchonin<sup>1)</sup>. — Mit Rücksicht auf das gleichzeitig beschriebene *Pseudocinchonin* Hesse's<sup>2)</sup> ersetzen die Verfasser den in vorstehender Abhandlung für ihr neues Alkaloid gebrauchten Namen Pseudocinchonin durch *Allocinchonin*. Das Allocinchonin ist sowohl von dem Pseudocinchonin Hesse's, als auch von dessen *Apoisocinchonin* verschieden.

O. H.

Carl A. Schuster. Ueber die Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidins und seiner Salze, sowie den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Rotation<sup>3)</sup>. — Um die Frage zu untersuchen, welchen Einfluß verschiedene Lösungsmittel auf die optische Activität ausüben und wie bei gleichem Lösungsmittel das Drehungsvermögen sich ändert, wenn die optisch active Base mit verschiedenen Säuren verbunden ist, hat der Verfasser Cinchonidin und eine Reihe seiner Salze in besonders reiner Form dargestellt, analysirt, ihre Löslichkeit, ihren Krystallwassergehalt und ihre Luftbeständigkeit untersucht und endlich mit einem Lippich'schen Halbschattenapparat die Drehung dieser

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2005. — <sup>2)</sup> Dieser JB., S. 1629; Ann. Chem. 276, 106. — <sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 14, 573—597.

Substanzen in wässriger und alkoholischer Lösung wechselnder Concentration bestimmt. Zur Verwendung kamen: *Cinchonidin*, welches aus dem Jodhydrat mit Ammoniak in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen war. Es löste sich dann in Alkohol völlig klar auf. Die Cinchoninsalze wurden, um Trübung der Lösungen zu vermeiden, ohne Verwendung von Papier, nur auf flachen Schalen ausgebreitet und lose bedeckt, während dreier Tage an der Luft getrocknet. Zur Bestimmung etwaigen Krystallwasserverlustes während dieser Zeit wurde eine Probe der nicht getrockneten, scharf abgesaugten Substanz durch Pressen zwischen Papier getrocknet und sowohl diese, wie eine Probe des an der Luft getrockneten Salzes analysirt. Ein etwaiger Mindergehalt der letzteren an Krystallwasser wurde dann beim Abwägen der Salze behufs Bereitung der Lösungen in Rechnung gezogen. Das *neutrale Cinchonidinchlorhydrat*,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HCl + H_2O$ , erwies sich als völlig luftbeständig; im Vacuum verliert es nur etwa ein Drittel seines Wassergehaltes. Es lösen sich bei  $18,5^\circ$  in 100 ccm Wasser 3,48 g; in 100 ccm Alkohol von 99,75 Volumproc. 25,55 g; in 100 ccm Alkohol von 49,55 Proc. 16,21 g Salz. *Neutrales Jodhydrat*,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HI + H_2O$ , fällt bei Zusatz von Jodkalilösung zur Lösung des Chlorhydrates als Oel, welches mit Alkohol aufgenommen wird. Auf Zusatz von Wasser zur kalten alkoholischen Lösung und Einwerfen eines fertigen Krystalles erscheinen weisse Stäbchen und Nadeln. Das Salz ist nicht ganz luftbeständig, behält aber über Schwefelsäure einen Theil seines Wassergehaltes. Bei  $118^\circ$  getrocknet, wird es zwischen  $152$  und  $155^\circ$  gelb und schmilzt bei  $215$  bis  $220^\circ$  zusammen. Es lösten sich bei  $18,5^\circ$  in 100 ccm Wasser 0,9 g, in 100 ccm 99,75 proc. Alkohol 8,62 g, in 100 ccm 49,55 proc. Alkohol 11,01 g Salz. — *Neutrales Bromhydrat*,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HBr + H_2O$ , wurde analog dem Jodhydrat dargestellt. Es zeigte sich vollkommen luftbeständig, verliert sein Krystallwasser bei  $120^\circ$  und schmilzt dann bei  $232$  bis  $234^\circ$ . 100 ccm Wasser lösen bei  $18,5^\circ$  1,75 g, 100 ccm 99,75 proc. Alkohol 18,08 g und 100 ccm 49,55 proc. Alkohol 12,10 g Salz. — *Neutrales Cinchonidinnitrat*,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot HNO_3 + H_2O$ , zeigte sich luftbeständig. Die annähernde Löslichkeitsbestimmung ergab pro 100 ccm absolutem Alkohol 23 g, 100 ccm 49,5 proc. 10,6 g. — Das *neutrale Acetat*,  $C_{19}H_{22}N_2O \cdot C_2H_3O_2 + H_2O$ , löst sich bei  $19^\circ$  in 100 ccm Wasser zu etwa 2,2 Thln., in 100 ccm absolutem Alkohol zu 12 Thln., in 100 ccm 49,5 proc. Alkohol zu 9,5 Thln. — Das *neutrale Sulfat*,  $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4 + 6H_2O$ , zeigte sich nicht ganz luftbeständig. Bei  $20^\circ$  lösten sich in 100 ccm absolutem Alkohol

1 g, in 100 ccm 49,5 proc. 4 g des Salzes. — Die *Bestimmung des Drehungsvermögens* wurde im 20 cm - Rohr bei Natriumlicht gemacht und das Mittel von zehn Ablesungen genommen, zwischen welchen die maximale Differenz bei concentrirten Lösungen 0,05°, bei verdünnten Lösungen 0,03° war. Die Versuchstemperatur von 18,5° wurde dadurch eingehalten, daß Beobachtungsrohr und Lösung vor jeder Bestimmung im Thermostaten auf diese Temperatur gebracht und die Ablesungen nach dem Einfüllen rasch gemacht wurden. Als Lösungsmittel dienten Wasser und Alkohol von 99,75 resp. 49,55 Volumproc. Die Base und die Salze wurden in äquivalenten Concentrationen untersucht. Die Variirung der Concentration geschah durch successiven Ersatz der Hälfte der Lösung durch reines Lösungsmittel. Die concentrirteste der untersuchten Basenlösungen enthielt 3,6 g Base, die verdünnteste 0,225 g in 100 ccm. Bei den Salzen kamen zum Theil noch zwei höhere Concentrationen zur Untersuchung. Die Bestimmung der Dichte geschah mittelst eines Sprengel'schen Pyknometers. Die Resultate für  $[\alpha]_D$  sind sowohl auf das Alkaloid als auf wasserhaltiges Salz berechnet. Aus ersterer Zahl ergibt sich das molekulare Drehungsvermögen durch Multiplication mit 2,94. Sämmtliche Beobachtungen sind in einer umfangreichen Tabelle zusammengestellt und für die alkoholischen Lösungen auch durch Curven illustriert, auf welche hier verwiesen werden muß; es ergeben sich folgende Schlufsfolgerungen: 1. Cinchonidin und seine sämmtlichen untersuchten Salze drehen links. 2. Im Allgemeinen und bei allen drei Lösungsmitteln steigt das specifische Drehungsvermögen bei zunehmender Verdünnung. Nur die Lösung des Sulfates in 50 proc. Alkohol und des Acetates in absolutem Alkohol machen davon eine Ausnahme. Bei ersterem sinkt die Drehung constant, bei letzterem steigt sie anfangs und sinkt dann. 3. Bei allen Salzen mit Ausnahme des Sulfates ist bei gleicher Concentration das Drehungsvermögen in absolutem Alkohol am geringsten, in 50 proc. Alkohol am stärksten. Beim Sulfat ist die Drehung in Wasser am geringsten, in 50 proc. Alkohol am stärksten. 4. In wässriger Lösung ist der Unterschied im Drehungsvermögen verschiedener Cinchonidinsalze ein sehr geringer. Bei den verdünntesten Lösungen also, 0,225 g Base in 100 ccm, betragen die auf letztere bezogenen specifischen Drehungsvermögen bei Jodhydrat 141,16, Bromhydrat 141,33, Chlorhydrat 141,02, Nitrat 140,8, Sulfat 141,29, beim Acetat aber nur 139,07. Auch für verdünnte alkoholische Lösungen nähern sich die Zahlen der verschiedenen Salze mit wachsender Verdünnung immer mehr. Nur

die des Sulfates und Acetates bleiben merklich hinter den anderen zurück. Verfasser erklärt dies für eine Stütze der Arrhenius'schen Dissociationshypothese auf einem neuen Gebiet und hebt hervor, daß die bisherigen Bestimmungen an Cinchonidinsalzen zum Theil direct gegen eine solche Regelmäßigkeit sprachen, welche Oudemanns schon an Alkaloiden beobachtet hat. 5. Für die absolut alkoholischen Lösungen hat Verfasser die absoluten Drehungscoefficienten (specifische Rotation einer 100 proc. Lösung) durch Extrapolation annähernd berechnet. Bezüglich dieser Berechnung, sowie der Discussion der Werthe sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Tf.

E. Jungfleisch et E. Léger. Sur la cinchonibine<sup>1)</sup>. — Bei der Behandlung des Cinchonins werden Abweichungen in den Mengen des *Cinchonibins*, des *Cinchonifins* und des *Apocinchonins* beobachtet, die nun dadurch zu erklären sind, daß das Cinchonibin in Cinchonifin und Apocinchonin gespalten werden kann. Salze des Cinchonibins existiren nicht, die bisher als solche betrachteten Salze gehören entweder dem Cinchonifin oder dem Apocinchonin an. Das Cinchonibin ist nicht eine Mischung, sondern eine Verbindung von Cinchonifin und Apocinchonin, welche schon in den Lösungen zerfällt. Das Cinchonibin muß aus der Liste der eigentlichen Isomeren des Cinchonins gestrichen werden. *Ld.*

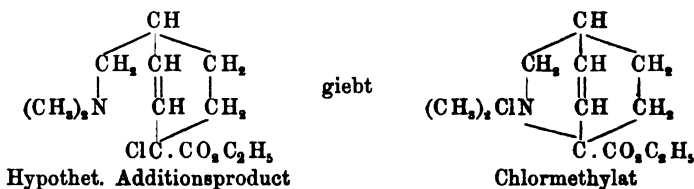
Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. Verfahren zur Gewinnung von Cocaïn aus den dasselbe begleitenden Alkaloiden<sup>2)</sup>. Franz. Pat. Nr. 228167 vom 23. Februar 1893. — Die das Cocaïn begleitenden Alkaloide werden mit einer concentrirten Mineralsäure oder besser mit einer alkoholischen Lösung einer solchen Säure am Wasserbade erhitzt. Die Reaktionsmasse wird dann in Wasser gegossen, das Product mit Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Alkalicarbonatlösung durchgeschüttelt, filtrirt und mit Aetzkali behandelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt der *Aether des Ecgonins* rein zurück. *Sd.*

Alfred Einhorn und Yoshisumi Tahara. Ueber die Constitution des Anhydroecgonins<sup>3)</sup>. — *Anhydroecgoninäthylester* verbindet sich in ätherischer Lösung leicht mit Methyljodid zu dem *Jodmethylat*,  $C_2H_5O_2C \cdot C_7H_9 : N(CH_3)_2J$ . Dieses läßt sich aus Alkohol umkrystallisiren und bildet dann weiße Blättchen, die bei 177° schmelzen, sich nicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol und leicht in Wasser lösen. Mit Chlorsilber geschüttelt, liefert

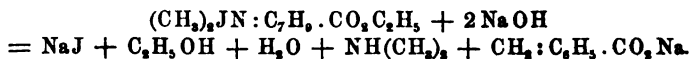
<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 42—44. — <sup>2)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 247. —

<sup>3)</sup> Ber. 26, 324—333.

es das *Chlormethylat* als hygroskopische Krystallmasse, und dieses giebt ein schwefelgelbes, undeutlich krystallisirendes, bei 167° schmelzendes *Goldsalz*,  $C_{12}H_{20}NO_2Cl, AuCl_3$ . Das *Platindoppelsalz* bildet blätterige Krystalle vom Schmelzp. 218°. Mit Silberoxyd und Wasser bekommt man aus dem Jodmethylat statt der unbeständigen Ammoniumbase eine durch Abspaltung von Alkohol daraus entstandene Verbindung  $[HO(CH_2)_2N : C_7H_7 \cdot CO_2C_2H_5 = C_2H_5OH + (CH_3)_2N \cdot C_7H_7 \cdot CO_2H]$ , die *p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure*<sup>1)</sup>, welche in Aether unlöslich, aus heissem Alkohol in farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln krystallisiert und bei 169° unter Zersetzung schmilzt. Mit Goldchlorwasserstoffsäure bildet sie ein bei 217° schmelzendes *Golddoppelsalz*,  $C_{10}H_{16}NO_2Cl, AuCl_3$ , welches aus heissem Wasser in bernstein-gelben prismatischen Nadeln krystallisiert. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt die p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure in Dimethylamin und *p-Methylendihydrobenzoësäure*<sup>2)</sup>,  $(CH_3)_2N : CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H = (CH_3)_2NH + CH_2 : C_6H_5 \cdot CO_2H$ . Mit Methyljodid verbindet sich die p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure zu dem *Jodmethylat*,  $J(CH_3)_2N \cdot C_7H_7 \cdot CO_2H$ , schwach gelbe, lange Prismen vom Schmelzp. 188°, leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. Wenn man die p-Dimethyldihydrobenzylamincarbonsäure in alkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt, so geht sie in das Chlormethylat des Anhydroecgoninäthylesters über, indem der zunächst wohl gebildete Ester der Carbonsäure vermuthlich Chlorwasserstoff fixirt und sich dann in das Chlormethylat umlagert:

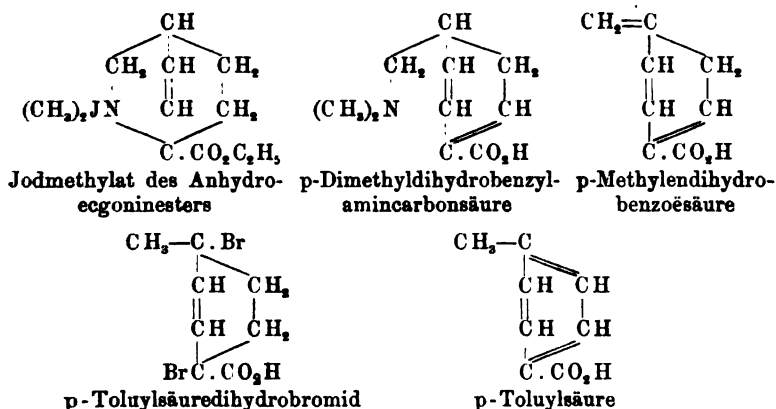


Die oben erwähnte p-Methylendihydrobenzoësäure wird auch beim Kochen von Anhydroecgoninäthylester-Jodmethylat mit Natronlauge erhalten, wobei Dimethylamin überdestillirt:



<sup>1)</sup> Diese Verbindung wurde schon früher JB. f. 1888, S. 2247 als *Anhydroecgoninmethylhydroxyd* und ihr bei 207 bis 208° unter Zersetzung schmelzendes jodwasserstoffsäures Salz als *Anhydroecgoninjodmethylat* beschrieben. — <sup>2)</sup> Der im Original gebrauchte Name p-Methylenmonohydrobenzoësäure beruht wohl nur auf einem Versehen.

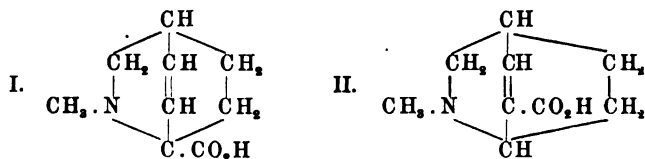
Die neue Säure bildet farblose prismatische Nadeln, welche bei 33 bis 34° schmelzen, sich leicht in organischen Lösungsmitteln und kochendem, schwer in kaltem Wasser lösen. *Baryum-* und *Calciumsalz* der Säure sind leicht löslich; das *Kupfersalz* ist ein amorpher grüner Niederschlag; das *Silbersalz*,  $\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_2$ , krystallisiert in seideglänzenden Blättchen. Mit Brom vereinigt sich die Säure zu *Methylendihydrobenzoësäuredibromid*,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$ ; dieses krystallisiert in feinen Nadelchen, welche unter Zersetzung bei 135° schmelzen, sich leicht in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroleumäther und fast gar nicht in kaltem Wasser lösen. Wenn die p-Methylendihydrobenzoësäure mit gesättigter Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig drei Stunden lang auf 100° erhitzt wird, so entsteht p-Toluylsäuredihydrobromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Es scheidet sich aus absolutem Alkohol in farblosen Kryställchen aus, die bei 153° unter Zersetzung schmelzen, sich in Aether und kochendem Alkohol leicht, dagegen in kaltem Alkohol und Wasser schwer lösen. Beim Kochen mit Natronlauge geht das Dihydrobromid unter Abspaltung von 2 Mol. Bromwasserstoff in p-Toluylsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , über, welche zur sicheren Identificirung noch mit Kaliumpermanganat zur Terephtalsäure oxydirt wurde. — Die Beziehungen der erhaltenen Verbindungen zu einander drücken die Verfasser durch folgende Formeln aus:



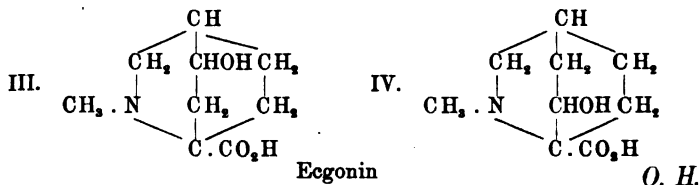
Für das Anhydroecgonin gelangen sie folglich zur Formel I, welche sich von der Merling'schen <sup>1)</sup> Formel II durch die Stellung des Carboxyls unterscheidet:

<sup>1)</sup> JB. f. 1891, S. 2100.

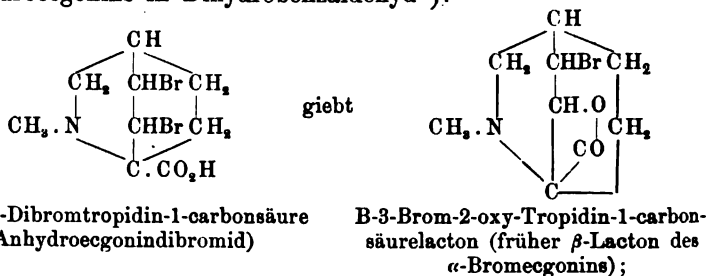




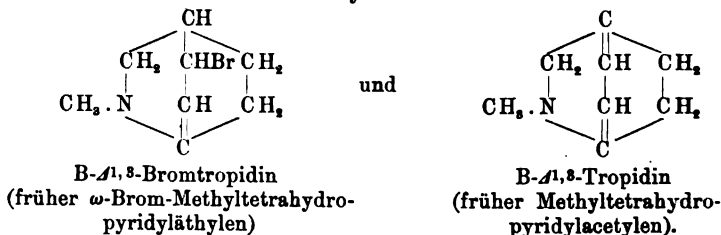
Für das Ecgonin selbst bleibt dann nur noch die Wahl zwischen den Formeln III und IV, wovon die letztere darum den Vorzug verdient, weil das Ecgonin bisher nicht in ein  $\gamma$ -Lacton hat übergeführt werden können:



Alfred Einhorn. Ueber die Dihydrobenzaldehydreaction<sup>1)</sup>. — Unter Zugrundelegung der in vorstehendem Referat wahrscheinlich gemachten Formel für das Anhydroecgonin gelangt der Verfasser nunmehr zu folgender Interpretation des von ihm früher gemeinsam mit Eichengrün<sup>2)</sup> beobachteten Ueberganges des Anhydroecgonins in Dihydrobenzaldehyd<sup>3)</sup>:

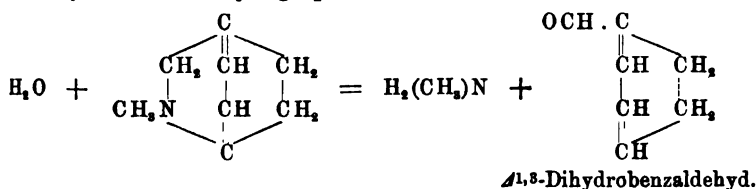


durch Verlust von Kohlendioxyd und Bromwasserstoff:

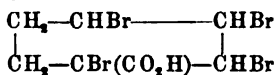


<sup>1)</sup> Ber. 26, 451—458. — <sup>2)</sup> JB. f. 1890, S. 2048. — <sup>3)</sup> Vgl. auch Merling, JB. f. 1891, S. 2101.

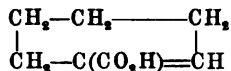
Das B- $\Delta^{1,3}$ -Tropidin wird durch Wasser in Methylamin und  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzaldehyd gespalten:



Für die Oxydation des Dihydrobenzaldehyds zu der schon früher beschriebenen, jetzt als  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzoessäure<sup>1)</sup> aufzufassenden zugehörigen Säure wird eine genaue Vorschrift gegeben. Bernsteinsäure konnte unter den Oxydationsproducten der Dihydrobenzoessäure oder ihres Aldehydes nicht aufgefunden werden; der Aldehyd gab mit Salpetersäure und die Säure mit Kaliumpermanganat nur Oxalsäure. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und dann mit Ammoniakwasser erhält man *Dihydrobenzamid*,  $\text{C}_6\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , in feinen weißen Nadeln vom Schmelzpt.  $105^\circ$ , schwer in Aether und leicht in Wasser löslich<sup>2)</sup>. Bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich die Dihydrobenzoessäure mit Brom in Chloroformlösung zu *Dihydrobenzoessäuredibromid*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , das aus Alkohol in prismatischen Tafeln vom Schmelzpt.  $166^\circ$  krystallisirt. Das Dibromid löst sich leicht in Sodalösung und entfärbt dann momentan einen Tropfen Chamäleonlösung. — Beim Erhitzen von Dihydrobenzoessäure mit Brom in Eisessiglösung auf  $100^\circ$  entsteht *Dihydrobenzoessäuretetra-bromid*:



welches aus heissem Benzol in krystallinischen Warzen erhalten wird und bei  $183^\circ$  schmilzt. Das Tetra-bromid löst sich leicht in verdünnter Sodalösung und entfärbt Kaliumpermanganat erst nach längerer Zeit. — Durch Wasser und Natriumamalgam wird die Dihydrobenzoessäure in der Wärme allmählich zu  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoessäure:



reducirt. Diese ist ölig und wurde zur Charakterisirung in ihr *Amid* übergeführt, das sich nach seinen physikalischen und krystallographischen Eigenschaften (letztere von O. Lehmann unter-

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 2051. — <sup>2)</sup> Vgl. Hutchinson, JB. f. 1891, S. 1818.

sucht) mit dem von Aschan<sup>1)</sup> dargestellten  $\Delta^1$ -Tetrahydrobenzamid identisch erwies.

O. H.

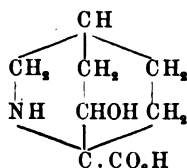
Alfred Einhorn und Fritz Konek de Norwall. Ueber die Amide der Ecgonine<sup>2)</sup>. — Die Verfasser fanden es wünschenswerth, das physiologische Verhalten solcher Cocainderivate kennen zu lernen, worin das Carbmethoxyl des Cocaïns durch andere Atomgruppen ersetzt ist, und untersuchten daher die Amide der Ecgonine. Das Cocaïnamid selbst konnte weder aus Cocaïn mit Ammoniak, noch aus Ecgoninamid mit Benzoylchlorid erhalten werden. *L-Ecgoninamid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{CONH}_2$ , entsteht, wenn man den Methylester vier bis fünf Stunden lang mit bei  $0^\circ$  gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  erhitzt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint es in glänzenden Prismen, aus Chloroform in verfilzten Nadelchen vom Schmelzp.  $198^\circ$ . Die von Groth gemessenen Krystalle gehören dem rhombischen System an mit den Axen  $a:b:c = 0,7199:1:0,5459$ . Das *L-Ecgoninamid* läßt sich unzersetzt sublimiren; es ist in Wasser sehr leicht löslich, in Aether, Benzol und Aceton unlöslich. Physiologisch verhält es sich nach Ehrlich ziemlich indifferent. Das *Hydrochlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ , krystallisirt in zerfließlichen Tafeln und schmilzt bei  $275^\circ$  unter Zersetzung. Das *Goldchloriddoppelsalz*,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3 + 1,5 \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus siedendem Wasser in haarfeinen Nadeln, die zwischen  $70$  und  $80^\circ$  sich verflüssigen, im Vacuum ihr Wasser verlieren und dann bei  $140$  bis  $142^\circ$  schmelzen. Das *Platinchloriddoppelsalz*,  $2 \text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$ , bildet orangefarbene Nadeln und schmilzt bei  $239^\circ$  unter Zersetzung. Das *Hydrobromid*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus Weingeist in großen Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei  $260^\circ$  und löst sich äußerst leicht in Wasser. Das *Hydriodid*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HI} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus Jodwasserstoffsäure in glänzenden monoklinen Tafeln, aus Alkohol in langen Blättchen vom Schmelzp.  $245^\circ$ . Das *Pikrat*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus wässerigem Alkohol in Nadeln, die bei  $150^\circ$  schmelzen und sich leicht in Wasser lösen. — *L-Ecgoninamidjodmethylat*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , aus dem Amid mit Methyljodid bereitet, krystallisirt in dünnen Täfelchen, schmilzt bei  $203^\circ$ , löst sich sehr leicht in Wasser und schwer in siedendem Alkohol. Aus der Mutterlauge wurde noch eine zweite, nicht näher untersuchte Verbindung vom Schmelzp.  $223^\circ$  isolirt. — Wenn man *L-Ecgoninamid* mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt, so ent-

<sup>1)</sup> JB. f. 1891, S. 1816; Ann. Chem. 271, 273. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 962–973.

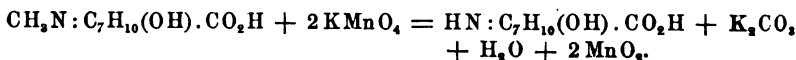
steht *Benzoyl-L-Ecgoninnitril*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ ; dieses bildet farrenkrautähnliche Krystallgruppen, schmilzt bei  $105^\circ$  und löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es unter Ammoniakentwicklung in benzoösaures Kalium und Ecgonin gespalten. Das *Hydrochlorid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ , krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen oder glänzenden Prismen. Auf den Organismus wirkt es nach Ehrlich dem Cocaïn ähnlich, jedoch sehr viel schwächer. Das *Aurochlorat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus alkoholhaltigem heissem Wasser in goldgelben Blättchen vom Schmelzp.  $188^\circ$ . — Behandelt man L-Ecgoninamid ohne Zusatz von Natronlauge in der Wärme mit einem grossen Ueberschuss von Benzoylchlorid, so erhält man in geringer Ausbeute *L-Ecgoninnitril*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{N} : \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$ . Dasselbe krystallisirt aus Aether in glänzenden Nadeln, die nach vorherigem Erweichen bei  $145,5^\circ$  schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol, Chloroform leicht lösen. Mit Benzoylchlorid geht es in Benzoyl-L-Ecgoninnitril über. Das *chlorwasserstoffsäure L-Ecgoninnitril*,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , krystallisirt aus Weingeist in zarten, flimmernden Blättchen und löst sich sehr leicht in Wasser. — Beim Erhitzen von R-Ecgoninmethylester mit Ammoniakwasser wird der Ester verseift; Amid entsteht dabei nicht. Aber auch mit alkoholischem Ammoniak bildet sich kein Amid, sondern der Methylester geht zum Theil in den Aethylester über. Das *Goldchloriddoppelsalz des Aethylesters*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ , krystallisirt aus Weingeist in langen Blättchen vom Schmelzp.  $153^\circ$  und löst sich schwerer in Wasser als das *Goldsalz des R-Ecgoninmethylesters*, das bei  $172^\circ$  schmelzende, glänzende Blättchen darstellt. Nur durch Erhitzen des R-Ecgoninmethylesters mit möglichst concentrirtem *methylalkoholischem* Ammoniak erhält man *R-Ecgoninamid*,  $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{N} : \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{CONH}_2$ . Es scheidet sich aus Chloroform in glänzenden Krystallen, aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp.  $173^\circ$  aus, löst sich ausserordentlich leicht in Wasser und ist unlöslich in Aether, Benzol und Essigäther. Das *Hydrochlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ , krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzp.  $268^\circ$ . Nicht nur dieses, sondern auch das Gold- und Platindoppelsalz sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Pikrat*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ , krystallisirt aus Weingeist in langen, bei  $177^\circ$  schmelzenden Nadeln. *R-Ecgoninamidjodmethylat*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3\text{J} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus Weingeist in langen Blättchen, welche bei  $220^\circ$  schmelzen, sich sehr leicht in Wasser und sehr wenig in Alkohol lösen. — Nach der

Schotten-Baumann'schen Methode kann das *Benzoyl-R-Ecgoninnitril*,  $\text{H}_3\text{C.N:C}_7\text{H}_{10}(\text{O.CO.C}_6\text{H}_5).\text{CN}$ , nicht erhalten werden, wohl aber durch Erwärmen von R-Ecgoninamin mit überschüssigem Benzoylchlorid. Das Nitril ist krystallinisch und in allen gebräuchlichen Solventien sehr leicht löslich. Das *Platinchloriddoppelsalz*,  $2\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$ , krystallisirt aus viel heissem Alkohol in feinen fleischfarbigen Nadeln. Das *Hydrobromid*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2, \text{HBr}$ , scheidet sich aus absolutem Alkohol in feinen Nadelchen aus und schmilzt bei  $210^\circ$ . Das *Pikrat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2; \text{C}_6\text{H}_2(\text{N.O}_2)_3\text{OH}$ , schmilzt bei  $227^\circ$ . — *Acetyl-R-Ecgoninnitril*,  $\text{H}_3\text{C.N:C}_7\text{H}_{10}(\text{O.CO.CH}_3).\text{CN}$ , entsteht bei ein- bis zweistündigem Kochen von R-Ecgoninamid mit Essigsäureanhydrid und ist bis jetzt nur als gelbes Oel erhalten worden. Sein *Hydrojodid*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2, \text{HJ}$ , krystallisirt aus Alkohol in feinen, atlasglänzenden, weissen Nadelchen, die bei  $243^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. O. H.

Alfred Einhorn und Albert Friedlaender. Ueber Nor-Rechts-Ecgonin<sup>1)</sup>. — Mit der neuen Ecgoninformel (siehe vorstehende Referate) verträgt sich nicht Name und Formel der früher von Einhorn<sup>2)</sup> bei der Oxydation von Ecgonin mit Kaliumpermanganat erhaltenen *Cocayloxyessigsäure*. Aus der vorliegenden Untersuchung ergibt sich, dafs dieselbe entmethyliertes Ecgonin oder *Nor-Links-Ecgonin* von der Formel:



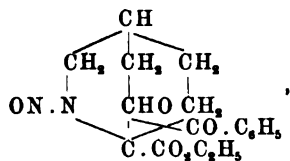
ist, die Oxydation sonach analog der von Merling<sup>3)</sup> bewirkten Ueberführung von Tropin in Tropigenin verläuft. Die Untersuchung wurde hauptsächlich mit dem etwas leichter zu handelnden Rechts-Ecgonin durchgeführt. Dieses wird in der Kälte durch Kaliumpermanganat oxydirt nach der Gleichung:



Nach dem Abfiltriren des Manganhydroxydes, schwachem Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen zur Trockne bleibt neben

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1482—1491. — <sup>2)</sup> JB. f. 1888, S. 2245; vgl. auch Liebermann, Ber. 24, 617. — <sup>3)</sup> JB. f. 1882, S. 1095.

Chlorkalium chlorwasserstoffsäures Nor-R-Ecgonin zurück, das man zur Trennung am besten durch Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure in den Aethylester überführt. Der *Nor-R-Ecgonin-äthylester*,  $\text{NH}:\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , krystallisirt aus Essigäther in wasserhellen, sehr flächenreichen Nadeln; er schmilzt bei  $137^\circ$ , löst sich in Alkohol, Chloroform, sehr leicht in Wasser, dagegen nicht in Aether. Der *Methylester*,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3$ , wird aus dem Rohproduct von der Oxydation des R-Ecgonins auf analoge Weise gewonnen und aus Essigäther oder Benzol umkrystallisirt. Er schmilzt bei  $160^\circ$ , löst sich nicht in Aether und Ligroin, sehr leicht aber in Methyl- und Aethylalkohol. Durch Verseifen seines Esters mit kochendem Wasser erhält man das *Nor-R-Ecgonin*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3$ , nach dem Eindampfen in blätterigen Krystallen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst schwer oder gar nicht löslich sind. Die Verbindung wirkt nicht auf Lackmus und bildet keine Metallsalze, wohl aber krystallisirbare Salze mit Säuren. Das *Hydrochlorid*,  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3\cdot\text{HCl}$ , läßt sich aus wässrig-alkoholischer Lösung mit Aether ausfällen und bildet farblose Krystalle. — *Nitroso-Nor-R-Ecgoninäthylester*,  $\text{ON}:\text{N}:\text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , entsteht nur bei Abwesenheit von freier Säure. Man dunstet den Aethylester mit alkoholischer Salzsäure ein und erhält so das nach längerem Stehen krystallisirende chlorwasserstoffsäure Salz desselben. Dieses wird in wässriger Lösung mit Natriumnitrit umgesetzt und das Nitrosoderivat durch Ausschütteln der Lösung mit sehr viel Aether ausgezogen. Es ist ein gelbes, dickflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch; es zeigt die Liebermann'sche Reaction, spaltet mit Salzsäure leicht die Nitrosogruppe wieder ab und regenerirt den Nor-R-Ecgonin-äthylester. — *Nitrosobenzoyl-Nor-L-Ecgoninäthylester*:



wurde aus dem Benzoyl-Nor-L-Ecgoninäthylester<sup>1)</sup> (oder dem Nor-L-Cocäthylin) nach der nämlichen Methode als zähes, gelbes

<sup>1)</sup> Früher, JB. f. 1888, S. 2245, 2247, als „Benzoylcocayloxyessigsäure-äthylester“ beschrieben; der Methylester heist jetzt *Nor-L-Cocain*, der Aethylester *Nor-L-Cocäthylin*.

Oel erhalten, das sich mit Phenol und Schwefelsäure blau färbt. *Benzoyl-Nor-R-Ecgoninäthylester* (oder *Nor-R-Cocäthylin*),  $\text{NH} : \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OCC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , ist dem Cocain isomer und wird durch dreistündiges Kochen von Nor-R-Ecgoninäthylester mit Benzoylchlorid in Chloroformlösung erhalten. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, schmilzt bei  $127^\circ$ , löst sich sehr leicht in Chloroform, Benzol, Essigäther, etwas schwerer in Methyl- und Aethylalkohol, fast gar nicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Das *Hydrochlorid* des Esters,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4 \cdot \text{HCl}$ , krystallisirt aus Alkohol in benzoësäureähnlichen, weissen Blättchen und löst sich nicht leicht in Wasser. Nach Ehrlich wirkt dieses Salz stark anästhesirend, jedoch bedeutend toxischer als Cocain. Das *Platindoppelsalz*,  $(\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{NO}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ , krystallisirt aus Alkohol in gelben Schuppen vom Schmelzpt.  $142^\circ$ . Durch 16stündiges Kochen mit viel Wasser wird der Ester zu Alkohol und *Benzoyl-Nor-R-Ecgonin*,  $\text{HN} : \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OCO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , verseift, das beim Erkalten in langen, durchsichtigen Nadeln auskrystallisirt. Metallsalze konnten daraus nicht erhalten werden. — Wenn man Nor-R-Ecgoninäthylester in Essigätherlösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyljodid reagiren läßt, so bildet sich das *Jodmethylat des R-Ecgoninäthylesters*,  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{JN} : \text{C}_7\text{H}_{10}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Die Verbindung wird durch wiederholtes Ausfällen mit Benzol aus alkoholischer Lösung gereinigt. Sie krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpt.  $178^\circ$  und löst sich in Alkohol, dagegen fast gar nicht in Aether, Essigäther, Benzol und Ligroin. Durch Behandlung von R-Ecgoninäthylester mit Methyljodid erhält man ein bei  $190^\circ$  schmelzendes, sonst aber dem beschriebenen völlig gleichendes Jodmethylat. Verfasser hält beide Verbindungen trotz der Schmelzpunktsdifferenz für identisch und das Jodmethylat aus der Nor-Verbindung für nicht ganz rein. Beim Behandeln mit Chlorsilber und dann mit Goldchlorid geben beide das nämliche *Golddoppelsalz* vom Schmelzpt.  $182^\circ$ . Beim Kochen des Jodmethylates mit Natronlauge wird Dimethylamin daraus abgespalten; als zweites Spaltungsproduct erhält man aber nicht eine Säure, welche um die Elemente des Wassers reicher ist, als die Methylendihydrobenzoësäure, sondern eine mit der letzteren *isomere Säure*  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ . Sie zeigt in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr grofse Aehnlichkeit mit der Methylendihydrobenzoësäure, unterscheidet sich von dieser aber durch ihren höheren, bei  $55$  bis  $56^\circ$  liegenden Schmelzpunkt. Die nämliche Säure wurde auch beim Kochen der *Jodmethylate des R-Ecgoninmethyl-esters* (farblose Nadeln vom Schmelzpt.  $165^\circ$ ) und des *L-Ecgonin-*

*äthylesters* (Schmelzp. 126 bis 128°) mit Natronlauge erhalten. — Um endgültig festzustellen, daß das Nor-R-Ecgonin aus dem R-Ecgonin durch Wegoxydation des Methyls entstanden ist, wurde das Nor-R-Ecgonin durch Behandlung mit Methyljodid in alkalischer Lösung wieder in R-Ecgonin zurückverwandelt. — Endlich wird erwähnt, daß auch die früher<sup>1)</sup> nach Merling für das „Dihydroxy-anhydroecgonin“ vorgeschlagene Formel durch Versetzung des Carboxyls an die jetzt als richtig angenommene Stelle abzuändern ist. O. H.

O. Hesse. Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrates und Schmelzpunktbestimmung überhaupt<sup>2)</sup>. — Hesse tritt einer Behauptung von Kinzel<sup>3)</sup> entgegen, der zufolge das reine *Cocaïnchlorhydrat* bei 200 bis 202° schmelze und ein niedrigerer Schmelzpunkt desselben Verunreinigung mit einem Nebenalkaloid anzeige. Er hatte früher den Schmelzpunkt des reinen Cocaïnchlorhydrates im Roth'schen Apparate zu 186° gefunden und kam bei der neuerlichen Prüfung dieses Präparates von verschiedener Herkunft zu demselben Resultate. Die Differenzen sind lediglich auf die Unterschiede in der Art der Bestimmung des Schmelzpunktes zurückzuführen. Ld.

O. Hesse. Nachträgliche Bemerkungen über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrates<sup>4)</sup>. — Die Firma C. F. Böhringer u. Söhne hat Hesse darauf aufmerksam gemacht, daß das Cocaïnchlorhydrat sich beim Erhitzen zuerst zersetzt und dann schmelze. In einem Versuche wurde das Salz 31 Minuten lang auf 160 bis 161° erhitzt, nach 15 Minuten trat Sinterung ein, nach 25 Minuten Aufblähen der Substanz, nach 31 Minuten war alles geschmolzen. Hesse meint, es tritt anfänglich vollkommene Schmelzung der Substanz ein, während sie sich nun sofort zersetzt; wird das Salz längere Zeit unter 186° erhitzt, so geht ein Theil aus der halbflüssigen Form in die flüssige über und zersetzt sich dabei, während der Rest noch in der ersten Form verweilt, die sich entwickelnden Gase verursachen das Aufblähen der Masse. Schmelzung und Zersetzung erstreckt sich daher in diesem Falle nicht auf die ganze Masse, wie bei 185 bis 186°, und da letzterer Punkt für die ganze Masse ziemlich scharf eintritt, so mag er in der Beurtheilung der Qualität des Cocaïnchlorhydrates recht gut verwerthet werden können. Ld.

<sup>1)</sup> JB. f. 1892, S. 1276; Ber. 25, 1396. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 276, 342—344  
— <sup>3)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 25. — <sup>4)</sup> Ann. Chem. 277, 308—309.



M. Lewy. Verhalten von Cocain gegen Borax bei Gegenwart von Glycerin<sup>1)</sup>. — Der durch Borax in wässriger Cocainhydrochloridlösung erzeugte Niederschlag verschwindet wieder auf Zusatz von Glycerin. Glycerin löst Cocain nicht auf, und mit Glycerin versetzte Boraxlösung ruft in Cocainhydrochloridlösung keine Fällung hervor. Letztere Mischung wird jedoch beim Erwärmen von oben nach unten getrübt und klärt sich beim Erkalten wieder vollständig. Genau so wie der durch Borax erhaltene Niederschlag verhält sich das durch Aetzalkalien oder Carbonate gefällte Cocain; nur löst sich das durch Natronlauge gefällte Cocain bei längerem Stehen in überschüssiger Natronlauge schon auf. Sd.

E. Merck. Alkaloide aus *Corydalis cava*<sup>2)</sup>. — Die Wurzelknollen von *Corydalis cava* enthalten vier Alkaloide und sind geordnet nach den vorgefundenen Mengen: *Bulbocapnin*, krystallisirt, Schmelzp. 199°, *Corydin*, amorph, *Corydalin*, krystallisirt, Schmelzp. 135°, und eine krystallisirte Base vom Schmelzp. 218°, die noch näher zu untersuchen ist. Ld.

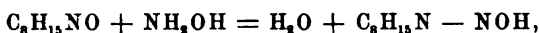
M. Freund u. W. Josephi<sup>3)</sup>. Untersuchungen über die in der Wurzel von *Corydalis cava* enthaltenen Alkaloide<sup>4)</sup>. — Es wurden mit Sicherheit vier Basen nachgewiesen und zwar *Corydalin*,  $C_{22}H_{27}NO_4$ , dasselbe schmilzt bei 134°, *Bulbocapnin*,  $C_{19}H_{19}NO_4$ , Schmelzp. 199°, *Corycavin*,  $C_{23}H_{23}NO_3$ , Schmelzp. 214 bis 215°, endlich *Corybulbin*, das bei 206 bis 208° schmilzt. Von den ersten drei Basen wurden verschiedene Derivate dargestellt und untersucht, für das Corybulbin ist noch keine Formel ermittelt worden. Ld.

James A. Dobbie und Alexander Lander. A new base from *Corydalis cava*<sup>5)</sup>. — Durch heißes Wasser wurde aus rohem Corydalin ein neues Alkaloid, *Corytuberin*, von der Formel  $C_{16}H_{25}NO_4$  ausgezogen. Es krystallisirt in schönen seideglänzenden Nadeln, zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 200°, ist in kalter Natronlauge löslich, in Benzol ziemlich löslich, und in Aether und Chloroform unlöslich. Die Lösungen in Wasser und Alkohol zeigen schwache Rechtsdrehung. Das salzsaure Salz,  $C_{19}H_{25}NO_4 \cdot HCl$ , bildet kleine Rhomböeder, das Chloroplatinat,  $(C_{19}H_{25}NO_4)_2Pt_2PtCl_6$ , ein hellgelbes, krystallinisches, in Wasser wenig lösliches Pulver. Mit Jodwasserstoff spaltet Corytuberin 2 Mol. Jodmethyl ab. Bei

<sup>1)</sup> Ref.: Chem. Centr. 64, II, 867; Pharm. Zeitg. 38, 614. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 231, 131—134; Ber. 26, Ref. 286. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 277, 1—19. — <sup>4)</sup> Vgl. JB. f. 1892, S. 2403. — <sup>5)</sup> Chem. News 67, 130.

Behandlung der alkoholischen Lösung der Base mit Jodmethyl entsteht das Jodmethylat,  $C_8H_{15}NO_4 \cdot CH_3J$ . Bdl.

C. Liebermann und O. Kühling<sup>1)</sup> berichteten im Verfolg ihrer Untersuchungen über das *Hygrin*<sup>2)</sup> über die Darstellung von *Hygrinoxim*. Sie erhielten dasselbe nach der Gleichung:



durch drei- bis vierstündiges Erwärmen von Hygrin I (20 g) mit Hydroxylaminchlorhydrat (10 g), festem, aus Alkohol umkrystallisiertem Kalihydrat (8 g) und so viel Wasser auf dem Wasserbade, daß die Base in der heißen Flüssigkeit gelöst bleibt. Aus Aether krystallisirt das *Hygrinoxim* in hübschen, weißen Nadeln oder Blättchen. Es schmilzt bei 116 bis 120°, verflüchtigt sich aber in geringer Menge schon bei viel niedrigerer Temperatur, bei höherer destillirt es fast unzersetzt. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser etwas schwerer, in Aether ziemlich schwer, in Ligroin sehr schwer löslich, es reagirt stark alkalisch und reducirt Silberlösung, dagegen Fehling'sche Lösung nicht. Seine Salze mit Mineralsäuren sind sehr zerfließlich. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid kein Platindoppelsalz, mit Goldchlorid eine gelbe Milch, mit Sublimatlösung eine weiße, und mit Kaliumquecksilberjodid eine gelbe Milch. Das durch Behandeln der Base in alkoholischer Lösung mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Pikrinsäure gewonnene *pikrinsaure Hygrinoxim*,  $C_8H_{16}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , bildet bei 160° schmelzende Nadelchen. Das durch Erhitzen der Base in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl erhaltene *jodwasserstoffsäure Methylhygrinoxim*,  $C_8H_{15}(CH_3)N_2O \cdot HJ$ , krystallisirt in schönen, weißen, nicht hygroskopischen Nadeln. Durch diese Umwandlung des Hygrins in ein Oxim ist die Function des Sauerstoffs im sogenannten Hygrin I,  $C_8H_{15}NO$ , als die eines Keto- (resp. Aldehyd-) Sauerstoffs ermittelt. Wt.

B. H. Paul and A. J. Cownley. The chemistry of ipecacuanha<sup>3)</sup>. — Bei Untersuchungen, welche darauf gerichtet waren, eine Methode zur Werthbestimmung der *Ipecacuanhawurzel* auszuarbeiten, wurde beobachtet, daß das wirksame Alkaloid dieser Wurzel, das sogenannte *Emetin*, kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemenge von einem amorphen und einem oder mehreren krystallisirten Alkaloiden. Darauf dürften die in der Literatur vorhandenen verschiedenen Angaben über das Alkaloid

<sup>1)</sup> Ber. 26, 851—852. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 2109 ff.; Ber. 24, 407; siehe auch Ladenburg, Ber. 24, 2768. — <sup>3)</sup> Pharm. J. 53, 61—63.

der Ipecacuanha beruhen. Die Gesamtmenge der Alkaloide in der Ipecacuanhawurzel beträgt nach mehreren Bestimmungen ungefähr 2 Proc. *Ld.*

A. J. Ferreira da Silva. Sur une nouvelle réaction de l'éserine et sur une matière colorante verte dérivée du même alcaloïde<sup>1)</sup>. — Wird eine geringe Menge von *Eserin* oder von einem Eserinsalze in einer Porcellanschale in einem oder zwei Tropfen rauchender Salpetersäure gelöst, so entsteht eine klare, gelbe Flüssigkeit, welche nach dem vollständigen Verdampfen auf dem Wasserbade einen grünen Rückstand hinterläßt, der sowohl von Wasser, als von Alkohol, als auch von concentrirter Schwefelsäure zu einer grünen Flüssigkeit gelöst wird, die nicht fluorescirt. Die Lösung der grünen Substanz in concentrirter Salpetersäure ist rothviolett, geht aber bald in Gelbgrün über; verdünnte heisse Salpetersäure löst zu einer gelbgrünen, roth fluorescirenden Flüssigkeit auf. Die wässerige Lösung des grünen Farbstoffes zeigt vor dem Spectralapparate zwei deutliche Absorptionsstreifen, einen im Roth, den anderen im Violett, ein undeutlicher Streifen ist im Orange zu beobachten. Die Reaction ist sehr empfindlich. Für den grünen Farbstoff wird der Name *Chloreserin* vorgeschlagen. *Ld.*

A. Petit et Polonovsky. Étude sur l'éserine<sup>2)</sup>. — Das *Eserin* oder *Physostigmin* kann durch langsames Verdunsten seiner Lösung in Benzol leicht in großen Krystallen erhalten werden, die bei 105 bis 106° schmelzen. Es zeigt je nach dem Lösungsmittel verschiedenes Drehungsvermögen:

	$[\alpha]_D$
Chloroform . . . . .	— 82°
Alkohol von 98 Proc. . . . .	— 89°
Benzol . . . . .	— 120°
Toluol . . . . .	— 120°

Es wurden einige neue Salze dargestellt und untersucht, nämlich das benzoësaure, das m-kresotinsaure, das citronensaure und das weinsaure Eserin. Bezüglich der Constitution haben die angestellten Versuche Folgendes ergeben: Es ist eine einsäurige, tertiäre Base von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{21}N_3O_2$ ; von den drei Stickstoffatomen giebt ihm nur eines den basischen Charakter, ein Stickstoffatom ist an die Gruppe  $CH_3$  gebunden, es scheint nicht dasjenige zu sein, welches Jodalkyl addirt. Das Eserin enthält

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 753—754; Compt. rend. 117, 330. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 1008—1015.

ein Sauerstoffatom als Carbonyl, das zweite wahrscheinlich in einer Phenolgruppe. Demgemäfs könnte man mit Reserve folgende Formel construiren:  $C_{11}H_{17}N_2(OH)(CO)(NCH_3)$ . *Ld.*

J. A. Battandier. Vorkommen von Fumarin in einer Papaveracee<sup>1)</sup>. — Verfasser hat aus *Glaucium corniculatum* var. *phoeniceum*, das mit *Papaver Rhoeas* grofse Aehnlichkeit hat, *Fumarin* isolirt und dieses durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, gegen Oxydationsmittel, sowie durch sein Platinsalz charakterisirt. *Glaucium luteum* giebt bei gleicher Behandlung *Glaucin*. *Tr.*

Arthur R. Cushny. Die wirksamen Bestandtheile des *Gelsemium sempervirens*<sup>2)</sup>. — Gerrard<sup>3)</sup> gelang es zuerst, aus dem *Gelsemin* krystallisirbare Salze zu erhalten; Thompson<sup>4)</sup> fand dann in den ätherischen Mutterlaugen des *Gelsemins* ein zweites amorphes Alkaloid, das *Gelseminin*. Da diese beiden Autoren ihre Präparate nicht pharmakologisch untersucht haben, die älteren Untersuchungen aber mit Rohgelsemin ausgeführt sind, hat Verfasser die Alkaloide von Neuem dargestellt. Das rohe, unter dem Namen *Gelsemin* käufliche harzartige Extract wurde mit heifsem schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die gelbe fluorescirende Lösung mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der abgessene Aether wurde mit alkalischem Wasser gewaschen, bis dieses sich nicht mehr färbte und die Alkaloide dann in schwefelsäurehaltiges Wasser übergeführt. Nach mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens wurde der Aether abgedampft. Das zurückgebliebene Alkaloidgemenge wurde mit Salzsäure neutralisirt, in verdünntem Alkohol gelöst und die zwei Alkaloide durch fractionirte Fällung mit Aether von einander getrennt, worin das krystallinische *Gelseminhydrochlorid* viel weniger löslich ist, als das salzsaure *Gelseminin*. Auf dieselbe Weise können die rohen käuflichen Alkaloide gereinigt werden. Es empfiehlt sich, für das „krystallisirende Alkaloid“ [das in Deutschland als „krystallisirtes *Gelseminin*“, in England als „*Gelsemin* (Gerrard)“ in den Handel kommt], den Namen *Gelsemin* beizubehalten und das amorphe Alkaloid (das *Gelseminin* amorphum des Handels) nach Thompson *Gelseminin* zu nennen. — Das *Gelsemin* stimmt in seinen Eigenschaften mit den Beschreibungen

<sup>1)</sup> Repert. Pharm. 4, 43; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 276. — <sup>2)</sup> Archiv f. experim. Pathologie u. Pharmakologie 31, 49—68; Auszug: Chem. Centr. 64, I, 269; vgl. JB. f. 1870, S. 884; f. 1874, S. 914; f. 1876, S. 893; f. 1878, S. 1083; f. 1882, S. 1172; f. 1885, S. 1724. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, S. 1353. — <sup>4)</sup> JB. f. 1887, S. 2218.

von Gerrard und Thompson überein. Die Zusammensetzung seines *Hydrochlorides* wurde der Formel  $C_{49}H_{68}N_3O_{14}, 2HCl$  entsprechend gefunden. — Das *freie Gelseminin* ist amorph, glashell und farblos, wird aber mit Säuren hellgelb. Die gelbliche Färbung der amorphen Salze scheint von Zersetzungsproducten der Base herzurühren. Das amorphe, bräunlichgelbe, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche *Platindoppelsalz* entspricht der Formel  $C_{42}H_{47}N_3O_{14}, HClPtCl_4$ . — Das Gelsemin ist auf Säugethiere nur von geringer pharmakologischer Wirkung; auf Frösche wirkt es im Allgemeinen dem Strychnin ähnlich, doch sind grössere Dosen als von letzterem nöthig. Das Gelseminin ist viel giftiger, als das Gelsemin; 1 mg tödtet ein Kaninchen von 2 kg Körpergewicht. Im Auge bewirkt es Pupillenerweiterung und Accommodationslähmung. Nach seinen physiologischen Wirkungen gehört das Gelseminin in die Gruppe des Coniins. Eine therapeutische Verwendung der beiden Alkaloide dürfte ausgeschlossen sein. O. H.

L. Spiegel. Ueber Gelseminin<sup>1)</sup>. — Verfasser hat das Alkaloid aus *Gelsemium sempervirens*, welches krystallisirende Salze giebt, und das er „Gelseminin“ statt Gelsemin nennt, ebenfalls untersucht. Das gereinigte *Gelsemin* ist rein weifs, amorph, sintert bei 105° und schmilzt unter theilweiser Zersetzung gegen 120°. Beim Schmelzen mit Kali scheint es keine Veränderung zu erleiden. Seine Zusammensetzung entspricht noch besser der Formel  $C_{22}H_{26}N_2O_3$  als der von Gerrard<sup>2)</sup> aufgestellten  $C_{24}H_{28}N_2O_4$ . Das *Hydrochlorid*,  $C_{22}H_{26}N_2O_3, HCl$ , bräunt sich bei 330°, ohne zu schmelzen; es löst sich sehr leicht in Wasser, fast gar nicht in kaltem und erst in 125 Thln. siedendem Alkohol. Grössere Krystalle erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der Base. Das *Nitrat*,  $C_{22}H_{26}N_2O_3, HNO_3$ , krystallisirt aus heifsem Alkohol in stark lichtbrechenden Octaëdern oder Tetraëdern, aus heifsem Wasser in Säulen; es schmilzt unter Zersetzung bei 188°. — Das Gelsemin entwickelt mit Jodwasserstoffsäure kein Methyljodid. Mit Phenylhydrazin giebt es kein Oxim. In warmer alkoholischer Lösung verbindet es sich mit 1 Mol. Methyljodid und 2 Mol. Wasser zu dem *Jodmethylylat*,  $C_{22}H_{26}N_2O_3, CH_3J + 2H_2O$ . Dieses krystallisirt in Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 285°, löst sich leicht in Wasser und schwer in kochendem Alkohol. Gegen 140° verliert es 1 Mol., bei 160° noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Das Jodmethylylat zeigt das Verhalten eines

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1054—1060; vgl. das vorstehende und das nachfolgende Referat. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, S. 1354.

Ammoniumjodides. Mit schmelzendem Kaliumhydroxyd liefert es eine flüchtige ölige Basis und ein dunkel gefärbtes, gleichfalls stickstoffhaltiges Product. Durch Kaliumpermanganat wird das Gelsemin leicht oxydirt; neben einem amorphen gelbbraunen Product entsteht in kleiner Menge eine farblose Säure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt in der Wärme neben gefärbten Producten eine hellgelbe, aus heißem Alkohol undeutlich krystallisirende Säure,  $C_{17}H_{20}N_3O_3$ , welche sich beim Erhitzen dunkler färbt, aber bei  $350^\circ$  noch nicht schmilzt.

O. H.

Arthur R. Cushny. Ueber die Alkaloide des Gelsemium sempervirens<sup>1)</sup>. — Aus Veranlassung der Arbeit von Spiegel<sup>2)</sup> stellt der Verfasser den chemischen Theil seiner Untersuchung<sup>3)</sup> nochmals kurz zusammen. Was den Unterschied zwischen den Analysen des Gelsemins von Spiegel und dem Verfasser betrifft, vermuthet letzterer, Spiegel habe, vom Gelseminin ausgehend, ein krystallinisches Zersetzungsproduct daraus dargestellt und analysirt.

O. H.

P. Palladino. Caffearin<sup>4)</sup>. — Aus rohem Kaffee wurde zunächst das salzsaure Caffearin in Nadeln krystallisirt abgeschieden; dasselbe hat die Zusammensetzung  $C_{14}H_{16}N_2O_4 \cdot HCl + H_2O$ . Die freie Base krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Das Caffearin könnte seiner Formel nach ein Glied der Gruppe des Cholins und Xanthins sein.

Ld.

J. Bouillet. Des alcaloïdes de l'huile de foie de morue, de leur origine et de leurs effets thérapeutiques<sup>5)</sup>. — Im Leberthran sollen sich wirksame Alkaloide befinden.

Wr.

A. B. Griffiths. The Action of Izal on the ptomaines<sup>6)</sup>. — Ein neues ungiftiges Desinfectionsmittel wurde unter dem Namen „Izal“ als Nebenproduct der Koksbereitung erhalten. W. B. Clarke hat in „Lancet“ die Behandlung der Wunden mit Izal beschrieben und E. Klein studirte dessen bacterientödtende Wirkung. Griffiths prüfte die Wirkung des Izals auf verschiedene von ihm aus pathologischem Harne isolirte Ptomaine. Viele von solchen Ptomainen wurden durch Izal zerstört.

Wr.

A. B. Griffiths. Ptomaine extraite des urines dans l'eczéma<sup>7)</sup>. — Eine Methode zur Erhaltung von einem bei Ekzem im Harne angeblich vorkommenden Ptomain wurde vom Verfasser bereits früher beschrieben<sup>8)</sup>. Diese vom Verfasser Eczemin genannte

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1725—1727. — <sup>2)</sup> Siehe vorstehendes Referat. — <sup>3)</sup> Dieser JB. S. 1649. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, II, 721. — <sup>5)</sup> Compt. rend. 116, 439—441. — <sup>6)</sup> Chem. News 68, 238—239. — <sup>7)</sup> Compt. rend. 116, 1205—1206. — <sup>8)</sup> Daselbst 113, 656.

Base stellt eine weisse, krystallinische, in Wasser lösliche, schwach alkalisch wirkende Substanz dar. Es bildet krystallisirtes Chlorhydrat, Chloraurat, Chlorplatinat. Diese Base von der Zusammensetzung  $C_7H_{13}NO$  ist giftig und findet sich im normalen Urin nicht.

Wr.

A. B. Griffiths et R. S. Ladell. Sur une ptomaine extraite de l'urine dans la grippe<sup>1)</sup>. — Aus dem Harn der Influenza-kranken wurde durch Extraction mit Aether ein Ptomain von der Formel  $C_9H_9NO_4$  erhalten, welches weisse prismatische Nadeln darstellt. Es löst sich in Wasser mit schwach alkalischer Reaction, bildet ein Chloroplatinat, ein Chlorhydrat und ein krystallinisches Chloraurat, giebt Fällungen mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, eine gelbe Fällung mit Pikrinsäure, eine rothe Fällung mit Tannin, eine weisse Fällung mit Sublimat, eine braune Fällung mit Nessler'schem Reagens. Im Organismus bewirkt dieses Ptomain Fieber und Tod, es ist von dem bei Ekzem im Harn vorkommenden Ptomaine<sup>2)</sup> verschieden.

Wr.

S. A. Garcia. Ueber Ptomaine, welche bei der Fäulnis von Pferdefleisch und Pancreas entstehen<sup>3)</sup>. — Bei der Gährung von Fleisch mit Pancreas entsteht neben dem bekannten Tetra- und Pentamethylendiamin auch das bisher unter den Ptomainen noch nicht aufgefundene *Hexamethylendiamin*. Nach einer ausführlichen Angabe der Methode zur Isolirung der Diamine werden das Hexamethylen und einige seiner Derivate beschrieben. Die Bildung der Diamine bei der Fäulnis mit Pancreas erfolgt schon nach kurzer Zeit und hat nach drei Tagen ihr Maximum erreicht; vom Anfang bis zum Ende der Versuche fanden sich stets die drei Diamine neben einander vor. Die Menge der Diamine wird durch Zusatz von Rohrzucker oder Luftabschlufs bedeutend herabgesetzt oder verzögert, dagegen bewirkt ein Zusatz von Fäces Cystinkranker eine starke Vermehrung der Diamine.

Hz.

Oechsner de Coninck. Contribution à l'étude des ptomaines<sup>4)</sup>. — Das früher beschriebene<sup>5)</sup> Ptomain,  $C_{10}H_{15}N$ , wurde mit Kaliumpermanganat oxydirt. Es entstand dabei dieselbe Pyridincarbonsäure, wie aus dem Nicotin und aus anderen flüchtigen Basen.

Wr.

Arthur Soldaini. Ueber die Alkaloide der Samen von *Lupinus albus*<sup>6)</sup>. — Die Abhandlung enthält den ausführlichen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 744. — <sup>2)</sup> Daselbst 114, 1382. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 27, 543—595. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 117, 1097—1098. — <sup>5)</sup> Daselbst. —

<sup>6)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 143—168.

Bericht über eine schon im vorigen Jahre<sup>1)</sup> in kürzerer Form veröffentlichte Untersuchung. Wegen einzelner neuer und Verbesserungen früherer Angaben sei auf das Original verwiesen. O. H.

A. Soldaini. Ueber die Alkaloide der Samen von *Lupinus albus*<sup>2)</sup>. — Die beiden aus den Samen von *Lupinus albus* gewonnenen Alkaloide haben dieselbe Molekularformel,  $C_{15}H_{24}N_2O$ , und unterscheiden sich nur durch ihre physikalischen Eigenschaften und die Schmelzpunkte ihrer Salze; ob sie sich auch im chemischen Verhalten unterscheiden, ist noch zu untersuchen. Das flüssige Alkaloid krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure, es ist wahrscheinlich identisch mit dem aus *Lupinus angustifolius* erhaltenen Alkaloid und kann daher als reines *Lupinin* bezeichnet werden. Sein Chlorhydrat schmilzt bei 131 bis 132°, sein Golddoppelsalz bei 198 bis 199°. Aus diesen Salzen kann das flüssige Alkaloid wieder hergestellt werden, welches rechtsdrehendes Chlorhydrat liefert. Das krystallisirte Alkaloid schmilzt bei 99°, ist eine starke einsäurige Base; seine Salze sind meist löslicher, schwieriger krystallisirbar und leichter schmelzbar als die des flüssigen Alkaloids. Das Chlorhydrat schmilzt bei 105 bis 106°, das Golddoppelsalz bei 182 bis 183°. Das Chlorhydrat ist optisch inactiv. Es ist nicht unmöglich, daß diese Alkaloide zum Spartein und Oxyspartein in Beziehung stehen. Bei der Oxydation der Lupinenalkaloide resultiren sehr geringe Ausbeuten, bei der Einwirkung von schmelzendem Aetzkali werden Producte erhalten, welche die Constitution dieser Alkaloide aufklären werden. Die optische Inactivität des krystallisirten Alkaloids gegenüber der Activität des flüssigen und des zerfließlichen Alkaloids stützt die Identität der beiden letzten und bezeichnet einen richtigen Unterschied derselben vom krystallisirten Alkaloid. Vielleicht wird sich zeigen lassen, daß hier die Isomerie nicht durch verschiedene Bindung der Atome, sondern durch ihre relative Stellung im Raume bedingt ist. Die beiden Alkaloide zeigen dieselbe physiologische Wirkung, die nur in Bezug auf Intensität verschieden ist. *Ld.*

A. Soldaini. Untersuchungen über die Constitution des zerfließlichen Alkaloids von *Lupinus albus*<sup>3)</sup>. — Die Untersuchungen haben Folgendes klargelegt: 1. Bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge entwickelt sich weder Ammoniak, noch eine andere flüchtige Base. 2. Geschmolzenes Kali greift das Alkaloid schwierig an, indem es anfangs wasserentziehend wirkt, dann die

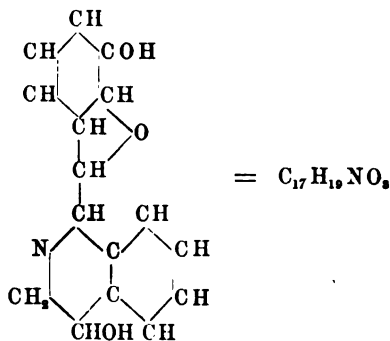
<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 22, I, 177. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 231, 321–345. —

<sup>3)</sup> Dasselbst, S. 481–499.



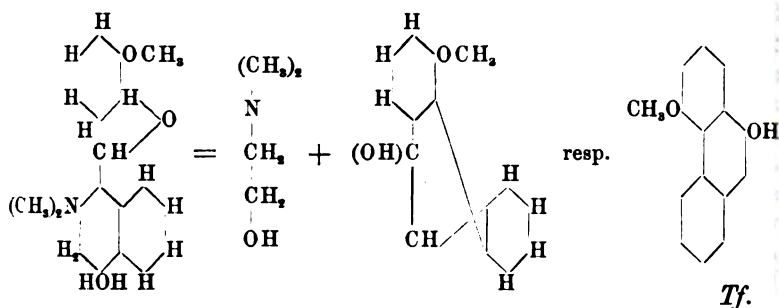
Base unter Ammoniakentwicklung zersetzt. An Stickstoff gebundene Alkyle sind ausgeschlossen. 3. Die Unlöslichkeit des Alkaloids in Kalilauge und das Fehlen der Eisenchloridreaction schliessen mit Wahrscheinlichkeit das Vorhandensein von Phenylhydroxyl aus. 4. Dafs bei der Einwirkung der Salzsäure Wasser entzogen wird, ohne dafs sich Chlormethyl entwickelt, schliesst an Stickstoff gebundene Methylgruppen aus, ebenso Methoxylgruppen, was auch durch das Verhalten gegen Jodwasserstoff bestätigt wird. 5. Da das Alkaloid nicht reducirt und sich weder mit Phenylhydrazin, noch mit Hydroxylamin verbindet, kann das Sauerstoffatom weder aldehyd- noch ketonartig gebunden sein. 6. Bei der Reduction mit Alkohol und Natrium bindet das Alkaloid Wasserstoff. 7. Es verbindet sich nur mit 1 Mol. Jodmethyl unter Bildung eines Jodmethyates und enthält daher ein tertiäres Stickstoffatom. 8. Das Drehungsvermögen des Alkaloides führt zur Annahme von wenigstens einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. 9. Das Alkaloid bindet 4 Atome Brom und liefert damit ein unbeständiges Product, das freiwillig in ein beständigeres mit 3 Bromatomen übergeht, endlich in zwei Gruppen gespalten wird, deren eine 8 Kohlenstoffatome enthält, wogegen die andere wahrscheinlich 7 Kohlenstoffatome enthält; diese beiden (pyridin- oder hydropyridinartigen) Gruppen sind die Kerne, welche wahrscheinlich im Molekül des Alkaloides vorhanden sind. *Ld.*

G. N. Vis. Die Constitution des Morphins<sup>1)</sup>. — Verfasser hält es für „im höchsten Grade zweifelhaft“, dafs das Morphin im Gegensatz zu den anderen Opiumalkaloiden bekannter Constitution (Papaverin und Narcotin) kein Isochinolinderivat, sondern ein Phenanthrenderivat mit Morpholinring sei. Diesem Zweifel zu Liebe stellt er für das Morphin die Formel



<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 47, 584—591.

auf und giebt für die von Knorr nachgewiesene und als Ausgangspunkt für die Entwicklung seiner Morphinformel genommene glatte Spaltung des Methylmorphinmethins in Oxyäthyl-dimethylamin und Ozymethoxyphenanthren durch folgende Gleichung die „ungezwungenste Erklärung“:



P. Welmans. Ueber wässrige Morphiumlösungen<sup>1)</sup>. — Verfasser schlägt vor, Morphin. hydr. nicht in der Wärme zu lösen, sondern es mit Wasser zu übergießen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Nach einigen Stunden ist alles in Lösung gegangen. Will man die Lösung durch Schütteln oder Erhitzen zu fördern suchen, so erhält man gelb gefärbte Lösungen, in denen Oxy-morphin enthalten ist und die natürlich weniger wirksam sind. *Tr.*

J. Calvert. Darstellung von Morphinsulfat<sup>2)</sup>. — Für die Darstellung von *Morphinsulfat* wird nach J. Calvert<sup>3)</sup> das Roh-opium mit Wasser erschöpft, das Morphin aus der Lösung durch Alkali ausgefällt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung durch Knochenkohle filtrirt und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Beim Trocknen der Krystallmasse dringt die fremde Farbstoffe enthaltende Mutterlauge an die Oberfläche der Stücke, welche dadurch dunkel gefärbt werden. Durch Entfernen der äußeren Kruste erhält man ein rein weißes Präparat. *Wt.*

Ernst Schmidt. Ueber Papaveraceenalkaloide. Sechste Mittheilung. Wilhelm Göhlich: Zur Kenntniss des Codeins<sup>4)</sup>. — Das zur Untersuchung benutzte Material war größtentheils aus Morphin synthetisch dargestellt<sup>5)</sup>. In Fortsetzung einer früheren Notiz von E. Schmidt<sup>6)</sup> wurden zunächst einige Salze des Alkaloides untersucht. Für das *Hydrobromid*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$ ,

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 375—376. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 754—755; J. anal. and applied Ch. 7, 331—333. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 231, 235—290, V. Mittheilung; vgl. diesen JB., S. 1610. — <sup>4)</sup> JB. f. 1881, S. 929, 931; f. 1882, S. 1102; f. 1883, S. 1345. — <sup>5)</sup> JB. f. 1890, S. 2061.

HBr + 2 H<sub>2</sub>O, wird die von Dott<sup>1)</sup> angegebene Zusammensetzung bestätigt. Das *Hydrojodid*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>, HJ, löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter und krystallisiert daraus mit 2 H<sub>2</sub>O. Besser ausgebildete Krystalle mit 1 H<sub>2</sub>O erhält man auf Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung. Beide Salze werden bei 100° wasserfrei<sup>2)</sup>. Bezüglich des *Sulfates*, 2 C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5 H<sub>2</sub>O, werden Anderson's<sup>3)</sup> Angaben bestätigt. Das *Chromat*, 2 C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> + 5 H<sub>2</sub>O, krystallisiert aus heissem Wasser in strahlig gruppirten, langen, glänzenden, goldgelben Nadeln und verliert sein Krystallwasser langsam über Schwefelsäure. — Das *Acetat*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O, löst sich außerordentlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, etwas weniger in Essigäther, woraus es krystallisiert werden kann. Das *Salicylat*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, ist ein amorpher, in Wasser und Ligroin unlöslicher, in Alkohol und Aether leicht löslicher Niederschlag. — Das *Goldchloriddoppelsalz*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>, HAuCl<sub>4</sub>, ist ein gelber, amorpher, flockiger Niederschlag. Das *Platinchloriddoppelsalz*<sup>2)</sup>, 2 C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, fällt aus nicht zu verdünnter chlorwasserstoffsaurer Codeinlösung mit Platinchlorid als pulverförmiger, blafsgelblicher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird und dann 6 H<sub>2</sub>O enthält. Das Filtrat davon, oder eine so verdünnte Mischung, dafs direct kein Niederschlag entsteht, liefert beim Eindunsten büschelförmig gruppirte, gelbe Krystallnadeln mit 4 H<sub>2</sub>O. Beide Salze werden bei 100° wasserfrei. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, 2 (C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> · HCl)HgCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, ist ein weifser Niederschlag, der aus kochendem Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisiert. — Beim Erhitzen mit Aethylenchlorid auf 100° bleibt das Codein unverändert; dagegen verbindet es sich bei gleicher Behandlung mit *Aethylenbromid*. Da diese Verbindung schwer krystallisiert, wurde sie mit Chlorsilber in das Chlorid und mit Platinchlorid in das *Platindoppelsalz*, 2 C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, PtCl<sub>4</sub> + 7 H<sub>2</sub>O, einen gelblichweifsen, amorphen Niederschlag, übergeführt. Durch Erhitzen von Codein mit Salzsäure haben Matthiessen und Wright<sup>4)</sup> ein amorphes *Chlorocodid*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>ClNO<sub>2</sub>, dargestellt, während v. Gerichten<sup>5)</sup> durch Behandlung von Codein mit Phosphorpentachlorid ein krystallinisches Chlorocodid von der gleichen Zusammensetzung erhielt, welches mit der amorphen Verbindung isomer sein soll, obwohl beide aus dem Codein durch Eintritt von Chlor für

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, S. 1389. — <sup>2)</sup> Vgl. Anderson, JB. f. 1850, S. 425. —

<sup>3)</sup> JB. f. 1887, S. 2176. — <sup>4)</sup> JB. f. 1869, S. 725. — <sup>5)</sup> JB. f. 1881, S. 931.

Hydroxyl entstehen. Verfasser weist durch eine vergleichende Untersuchung die Identität der beiden Chlorocodide nach. Das Verfahren von Matthiessen und Wright ist zur Darstellung der Verbindung indessen wenig geeignet und liefert nur schwer ein reines, krystallisirendes Product. Das *Goldchloriddoppelsalz* des Chlorocodids,  $C_{18}H_{20}ClNO_2, HAuCl_4$ , ist ein amorpher, flockiger, gelber Niederschlag, der bei 171 bis 172° unter Zersetzung schmilzt. Das Chloratom ist im Chlorocodid sehr fest gebunden; weder durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure, noch mit Alkohol und Natrium, oder mit feuchtem Silberoxyd wird es verdrängt. Wenn man aber Chlorocodid mit alkoholischem Kali auf 120 bis 130° erhitzt, entsteht Chlorkalium, Wasser und *Apocodein*,  $C_{18}H_{19}NO_2$ . Da letzteres nicht krystallisirt, wurde es in Form seines *Platinchloriddoppelsalzes*,  $2C_{18}H_{19}NO_2, H_2PtCl_6 + 4H_2O$ , analysirt, welches bei 200° sich, ohne vorher zu schmelzen, zersetzt. Ebenso wie Matthiessen und Wright von ihrem Chlorocodid angeben, verwandelt sich auch das mit Phosphorpentachlorid bereitete Präparat beim Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150° in Codein und Salzsäure zurück und zersetzt sich beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° in Methylchlorid und *Apomorphin*,  $C_{17}H_{17}NO_2$ . Weiter wurde die schon von Anderson erwähnte, bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Codein entstehende schwefelhaltige Verbindung, das *Sulfocodid*, näher untersucht. Lufttrockenes Codein löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in concentrirter Schwefelsäure auf. Gießt man die allmählich tief roth werdende Lösung nach 24 Stunden in Wasser und fällt mit Natriumcarbonat, so scheiden sich amorphe, grünlichweifse Massen aus. Die davon getrennte Flüssigkeit liefert nach dem Einleiten von Kohlendioxyd Krystallisationen von weissen Nadeln, wovon eine weitere Menge durch Krystallisation der grünen Massen aus heissem Wasser erhalten wird. Das so dargestellte *Sulfocodid* ist nach der Formel  $C_{18}H_{20}NO_2, SO_3H + 5H_2O$  zusammengesetzt und nach des Verfassers Ansicht durch Eintritt von  $SO_3H$  für das Hydroxyl des Codeins entstanden<sup>1)</sup>. Die feinen, seideglänzenden Nadeln des Sulfocodids verlieren bei 100° ihr Krystallwasser vollständig und

<sup>1)</sup> Dabei müßte ein Sauerstoffatom frei werden, über dessen Verbleib nichts angegeben wird. Die um 2H ärmere Formel  $C_{18}H_{18}(SO_3H)NO_2$ , wonach die Verbindung sich vom *Apocodein* ableiten und nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{21}NO_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{18}(SO_3H)NO_2 + 2H_2O$$

entstehen würde, discutirt der Verfasser nicht. O. H.

verkohlen bei  $246^{\circ}$ , ohne zu schmelzen. Sie lösen sich schwer in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Die Verbindung reagirt neutral und vereinigt sich weder mit Säuren, noch mit Basen. Mit Alkaloidreagentien giebt sie von denen des Codeins verschiedene Reactionen. — Endlich zeigt der Verfasser, daß das sogenannte „*amorphe*“ *Codein*, welches Anderson<sup>1)</sup> bei der Behandlung von Codein mit verdünnter Schwefelsäure erhielt, und das Armstrong<sup>2)</sup> näher untersuchte, mit dem in neuerer Zeit von E. Merck<sup>3)</sup> in den Handel gebrachten *Pseudocodein* identisch ist. Zur Darstellung desselben löst man Codein in einer überschüssigen Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser und erwärmt die Lösung unter Rückfluß zwei Stunden lang auf dem Dampfbade. Dann verdünnt man mit Wasser und fällt mit Soda. Der grauweiße Niederschlag wird nochmals in verdünnter Salzsäure aufgelöst und mit Natriumcarbonat fractionirt ausgefällt. Die Verunreinigungen (vermuthlich Apocodein, vielleicht auch Apomorphin) fallen zuerst aus; danach entsteht ein fast rein weißer Niederschlag. Dieser wird über Schwefelsäure getrocknet und durch Umkrystallisiren aus heißem Ligroin, hierauf aus Essigäther gereinigt. Das Pseudocodein,  $C_{18}H_{21}NO_3$ , krystallisirt aus Ligroin in wasserfreien Warzen vom Schmelzp.  $180^{\circ}$ , aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen Nadeln mit  $1H_2O$ . Durch Soda wird es aus seinen Salzlösungen sofort amorph ausgefällt, während Codein sich erst nach einiger Zeit krystallinisch ausscheidet. Gegen Alkaloidreagentien verhält sich das Pseudocodein dem Codein vollständig gleich; es enthält ein Methoxyl wie das Codein; jedoch enthält es im Gegensatz zu letzterem kein Hydroxyl, da es sich mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nicht acetyliren läßt. Weitere Unterschiede von dem isomeren Codein zeigen sich im Krystallwassergehalt der Salze. Das *Hydrochlorid* und das *Hydrobromid* krystallisiren aus wässrigem Alkohol in Nadeln und enthalten zwischen 1 und 2 Mol. Krystallwasser. Das *Goldchloriddoppelsalz*,  $C_{18}H_{21}NO_3, HAuCl_4 + 3H_2O$ , ist ein orangegelber, amorpher Niederschlag, der sich schon bei  $100^{\circ}$  zersetzt. Das *Platinchloriddoppelsalz*,  $2C_{18}H_{21}NO_3, H_2PtCl_6$ , krystallisirt aus heißem salzsäurehaltigem Wasser in feinen, gelben Nadeln. Das *Sulfat*,  $2C_{18}H_{21}NO_3, H_2SO_4 + 2H_2O$ , krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weißen, viereckigen Blättchen.

O. H.

<sup>1)</sup> JB. f. 1850, S. 426. — <sup>2)</sup> JB. f. 1871, S. 777. — <sup>3)</sup> JB. f. 1891, S. 2113.



T. and H. Smith. On Gnoscopine<sup>1)</sup>. — Das schon im Jahre 1878<sup>2)</sup> entdeckte Alkaloid *Gnoscopin* wurde im reinen Zustande dargestellt und analysirt, es ist nach der Formel  $C_{22}H_{23}NO_7$  zusammengesetzt, schmilzt bei  $228^\circ$  und ist mit dem *Narcotin* isomer. Wird *Narcotin* mit Eisessig im geschlossenen Rohre zwei bis drei Stunden auf  $130^\circ$  erhitzt, so verwandelt sich ein Theil desselben in Gnoscopin. *Ld.*

T. and H. Smith. Xanthaline a new Opiumalkaloid<sup>3)</sup>. — In den Mutterlaugen von der Morphinfabrikation wurde ein neues Opiumalkaloid aufgefunden, welches *Xanthalin* genannt wird. Dasselbe ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei  $206^\circ$  und bildet mit Mineralsäuren gut charakterisirte, gelb gefärbte Salze, es ist nach der Formel  $C_{37}H_{36}N_2O_9$  zusammengesetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Xanthalin zu einer tief orangefarbenen Flüssigkeit auf, concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte ohne Zersetzung auf. *Ld.*

T. and H. Smith. Hydroxanthaline<sup>4)</sup>. — Wird eine Lösung von Xanthalinsulfat mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entsteht *Hydroxanthalin* von der Zusammensetzung  $C_{37}H_{41}N_2O_9$ . Dieses löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer tiefvioletten Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser farblos wird, aber auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wieder die violette Färbung annimmt. *Ld.*

Martin Freund und Charles Fauvet. Zur Kenntniss des Geifsoespermins<sup>5)</sup>. — Statt der von Hesse<sup>6)</sup> für dieses Alkaloid aufgestellten Formel  $C_{19}H_{24}N_2O_2 + H_2O$  finden die Verfasser ein von Trommsdorff bezogenes, schön krystallisirtes Präparat, nach der Formel  $C_{23}H_{23}N_2O_4$  zusammengesetzt. Die Base schmilzt bei  $189^\circ$ . Sie bildet mit 1 Aeq. Säure gut krystallisirende Salze und erinnert hierdurch, sowie durch ihre von Langgaard untersuchten physiologischen Wirkungen an das um 2 H ärmere Brucin. Das *Geifsoespermin* geht sehr leicht in eine amorphe, zwischen  $60$  und  $70^\circ$  schmelzende Base von der Zusammensetzung  $2C_{23}H_{23}N_2O_4 - H_2O = C_{46}H_{44}N_2O_7$  über, welche sich mit 4 Aeq. Säure verbindet und ein bei  $265^\circ$  schmelzendes Jodmethylat giebt. Bei der Kalischmelze entsteht aus der amorphen Verbindung eine schön krystallisirende, bei  $151^\circ$  schmelzende Base. *O. H.*

<sup>1)</sup> Pharm. J. 52, 794—795; Chemikerzeit. 17, Rep. 90. — <sup>2)</sup> Pharm. J. [3] 9, 82. — <sup>3)</sup> Dasselbst 52, 793—794; Chemikerzeit. 17, Rep. 89. — <sup>4)</sup> Pharm. J. 52, 794. — <sup>5)</sup> Ber. 26, 1084—1085. — <sup>6)</sup> JB. f. 1880, S. 1074.

O. Hesse. Notiz über Pereiroalkaloide<sup>1)</sup>. — In der *Pereiro-rinde* wurde neben Geißospermin und Pereirin eine krystallisirende Base aufgefunden, die mit dem *Geißospermin* von Freund und Fauvet<sup>2)</sup> identisch zu sein scheint, aber von Hesse's Geißospermin wesentlich verschieden ist. *Ld.*

Antonio Curci. Trasformazioni e meccanismo di azione della pilocarpina nell' organismo<sup>3)</sup>. — Das *Pilocarpin* geht zum großen Theile im Organismus in Pilocarpinat über, woraus die Wirkungen zu erklären sind. *Ld.*

F. B. Ahrens<sup>4)</sup>. Zur Kenntniss des Sparteins<sup>5)</sup>. — Bei der Einwirkung von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd auf *Oxysparteïn* entsteht ein Zwischenproduct, eine Base von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}N_2O_2$ . Von dieser wurden das Chlorhydrat, Bromhydrat, Platin- und Golddoppelsalz dargestellt. Bei der Einwirkung von Silberoxyd, sowie von Quecksilberoxyd auf Spartein entsteht eine Base von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{26}N_2O$ . Durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Spartein entsteht eine dieser isomeren Basen. Chlorkalk erzeugt aus dem Spartein *Dehydrosparteïn*,  $C_{15}H_{24}O_2$ . Durch Erhitzen des Sparteinsulfates mit Zinkstaub und Zinkoxyd wurden erhalten: Diäthylmethylamin, Pyridin,  $\alpha$ -Picolin,  $\alpha$ - $\beta$ - $\alpha'$ -Trimethylpyridin. Aus den bisherigen Ergebnissen ist zu schließen, daß im Spartein ein Stickstoffatom in einem hydrirten und wohl auch alkylirten Pyridinring sich befindet, das zweite Stickstoffatom dürfte in einer offenen Kette zu suchen sein. *Ld.*

A. von Planta und E. Schulze. Ueber Stachydrin<sup>6)</sup>. — Verfasser haben ihre<sup>7)</sup> Untersuchungen über die in dem Saft der Wurzelknollen von *Stachys tuberosa* neben Glutamin, Tyrosin und Stachyose enthaltene, in ihren Reactionen dem Betain gleichende Base, welche sie *Stachydrin* nennen, fortgesetzt. Ihre Abscheidung und Trennung von einer zweiten, ebenfalls in den Stachysknollen befindlichen Base gelingt in der Weise, daß man den aus den zerkleinerten Stachysknollen durch Auspressen gewonnenen Saft zur Entfernung von Eiweißstoffen, organischen Säuren etc. mit Bleiessig versetzt, das Filtrat vom Bleiniederschlag, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, mit Phosphorwolframsäure versetzt und den hier entstehenden Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure auswäscht und in der Kälte mit

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 300—302. — <sup>2)</sup> Daselbst 202, 141. — <sup>3)</sup> Ann. chim. farm. 17, 3—8. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 3035—3042. — <sup>5)</sup> Vgl. JB. f. 1892, S. 2363. — <sup>6)</sup> Ber. 26, 939—942. — <sup>7)</sup> Ber. 23, 1698; JB. f. 1890, S. 2147 ff. und 2206.

Kalkmilch im Ueberschufs behandelt. Die von dem Kalkniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird, nachdem durch Einleiten von Kohlensäure das noch vorhandene Calciumoxydhydrat entfernt ist, mit Salzsäure neutralisirt, auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Goldchlorid fractionirt gefällt. Nachdem man die erste dunkel gefärbte Fällung entfernt hat, wird der auf weiteren Zusatz von Goldchlorid entstehende heller gefärbte Niederschlag abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus der vom Schwefelgold abfiltrirten Lösung erhält man beim Verdunsten derselben grofse prismatische Krystalle, welche in absolutem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Platinchloridlösung versetzt werden. Der dabei entstehende Niederschlag enthält zwei Platindoppelsalze, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen lassen. Das in Wasser leichter lösliche Salz ist das *Platindoppelsalz des Stachydrins*. Das durch Zersetzung desselben gewonnene *Chlorhydrat des Stachydrins* wird zur völligen Reinigung noch in das schwer lösliche Quecksilberdoppelsalz umgewandelt und dieses dann wieder mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Eine andere, zur Abscheidung des Stachydrins geeignete Methode besteht darin, dafs man die getrockneten und zerkleinerten Stachysknollen mit 90proc. Alkohol in der Wärme extrahirt, den Extract in geeigneter Weise reinigt, das Stachydrin schliesslich aus der alkoholischen Lösung mit Quecksilberchlorid ausfällt und das aus dem Quecksilberdoppelsalz erhaltene Chlorhydrat durch Krystallisation reinigt. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene *Chlorhydrat des Stachydrins*,  $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in durchsichtigen, luftbeständigen, in Wasser leicht löslichen Prismen, zeigt gegen die Alkaloidreagentien das gleiche Verhalten, wie das salzsaure Betain, unterscheidet sich von diesem aber, aufser durch seine Zusammensetzung, durch seine Löslichkeit in kaltem, absolutem Alkohol. Das *Chloroplatinat des Stachydrins*,  $2(C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl) \cdot PtCl_4 \cdot 2H_2O$ , wird aus der wässerigen Lösung in sehr schönen, grofsen, orangerothen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Krystallen erhalten, welche nach Messungen von K. v. Haushofer dem rhombischen System angehören. Das Axenverhältnifs ist  $a:b:c = 0,6082:1:0,8277$ . Die Krystalle stellen flache Prismen dar. Vorkommende Formen sind:  $0P(001) = c$ ;  $\infty \tilde{P}_{1/2}(210) = q$ ;  $\infty P(110) = p$ , deren Flächen sehr unvollkommen ausgebildet sind;  $\infty \tilde{P}_{\infty}(010) = b$ ;  $\tilde{P}_{\infty}(011) = r$ ; gemessene Winkel:  $q:b = (210):(010) = 106^{\circ}55'$ ;  $r:b = (011):(010) = 129^{\circ}37'$ ;  $p:b = (110):(010) = 120^{\circ}45'$ ;  $p:q = (110):(210) = 165^{\circ}41'$ ;  $p:r = (110):(011)$



$= 107^{\circ} 22'$ . Die Ebene der optischen Axen liegt parallel  $\infty \bar{P} \infty (100)$ . Das *Chloraurat des Stachydrins*,  $C_7H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , scheidet sich aus der wässerigen Lösung in kleinen, gelben Prismen aus. Das durch Zersetzen des Chlorhydrats mit Silberoxyd erhaltene freie *Stachydrin*,  $C_7H_{13}NO_2$ , wird aus der wässerigen oder weingeistigen Lösung in farblosen, durchsichtigen, an der Luft zerfließlichen Krystallen erhalten, welche beim Trocknen unter Verlust von Krystallwasser weiß und undurchsichtig werden. Nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  zeigte die Verbindung einen Schmelzpunkt von  $210^{\circ}$ . Die wässerige Lösung des Stachydrins reagiert nicht alkalisch und zeigt auch darin das gleiche Verhalten, wie das Betaïn. Wt.

H. und C. G. Santesson. Ueber das Pfeilgift der wilden Stämme von Malâka<sup>1)</sup>. — I. Ueber Blay-Hitam. Das Pfeilgift der Panggahn, eines Stammes der Orang Hüton, stammt von Blay-Hitam, einer bisher unbekannten Strychnosart. Der Saft und die Rinde dieser Pflanze dienen den Wilden zur Bereitung ihres Pfeilgiftes. Die chemische Untersuchung der Droge durch die Verfasser hat ergeben, daß in derselben, von einigen nicht bestimmbar Nebenproducten abgesehen, hauptsächlich *Brucin* enthalten ist. Mt.

J. Tafel. Ueber die Oxydation des Strychnins<sup>2)</sup>. — Frühere Untersuchungen<sup>3)</sup> haben ergeben, daß im Strychninmolekül ein Stickstoffatom als Glied eines hydrirten Chinolin- oder Indolringes enthalten ist und seinen basischen Charakter durch die Verbindung mit einer Carboxylgruppe eingebüßt hat, ferner daß diese Carboxylgruppe zugleich mit jenem Stickstoffatom einem weiteren ringförmigen Atomcomplex angehört. Die Bemühungen, durch Oxydation des Strychnins zu einfachen Derivaten jener Atomringe zu gelangen, blieben lange fruchtlos, nunmehr ist es gelungen, durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure neben Pikrinsäure eine Reihe gut charakterisirter Säuren zu erhalten, von denen namentlich eine Aufschlüsse über die Atomverkettung im Strychninmolekül verspricht, dieselbe hat die Formel  $C_{10}H_5N_3O_8$ , sie enthält zwei Nitrogruppen und wird durch Zinnchlorür in die Verbindung  $C_{10}H_5N_3O_4$  übergeführt, welche eine schwache Base, zugleich aber noch Säure ist. Die Säure  $C_{10}H_5N_3O_8$  enthält eine Carboxylgruppe, denn sie spaltet Kohlensäure ab, wobei die Säure  $C_9H_5N_3O_6$  entsteht, welche wohl *Dinitrodioxychinolin* sein dürfte. Ld.

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 591—612. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 333—335. — <sup>3)</sup> Ber. 23, 2731; Ann. Chem. 264, 33; 268, 229.

J. S. Meulenhoff. Ueber einige Oxäthyl- und Vinylverbindungen<sup>1)</sup>. — Das Oxäthylbrucinjodid krystallisirt wie das Bromid. Ebenfalls wurden das Rhodanid, das Cyanid, das Sulfat, das Chromat erhalten. Die Oxäthylbrucinverbindungen geben dieselben Reactionen wie Brucin. Verfasser hat das Platindoppelsalz und das Golddoppelsalz von *Bromäthylbrucin* dargestellt. Das Bromid ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, besitzt  $[\alpha]_D = +24.19'$  für  $\frac{1}{2}$  proc. Lösung. Das Bromid vereinigt sich mit 1 Mol. Brom zu einem Perbromid von der Zusammensetzung  $C_{31}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_4Br_2 \cdot Br_2$ . Das Bromäthylbrucinchlorid bildet weisse Krystalle ohne Krystallwasser, ebenso das Jodid. Verfasser hat ebenfalls das Rhodanid, Chromat, Dichromat erhalten. Durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd wird Bromäthylbrucinbromid in eine starke Base, das *Vinylbrucin*, übergeführt, dessen Reactionen denen von Brucin gleichen. *Wr.*

J. S. Meulenhoff. Ueber einige Oxäthyl- und Vinylverbindungen<sup>2)</sup>. — Das Oxäthylbrucinjodid krystallisirt ähnlich wie das Bromid. Das Cyanid krystallisirt ohne Wasser, das Rhodanid und das Chromat mit 1 Mol., das Sulfat mit 3 Mol. Wasser. Die Oxäthylbrucinverbindungen geben mit concentrirter Salpetersäure und mit Zinnchlorür, sowie mit den übrigen bekannten Reagentien dieselben Reactionen wie Brucin. 2. *Bromäthyl- und Vinylbrucinverbindungen*. Das Bromid des Bromäthylbrucins ist wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Die Reactionen sind weniger intensiv wie bei Brucin. Die übrigen Bromäthylbrucinverbindungen geben dieselben Reactionen wie Brucin. Das Bromid vereinigt sich mit 1 Mol. Brom zu einem Perbromid,  $C_{33}H_{26}N_2O_4 \cdot C_2H_4Br_2 \cdot Br_2$ . Durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd wird Bromäthylbrucinbromid in *Vinylbrucin*, eine starke Base, übergeführt. Das Vinylbrucin giebt dieselben Reactionen wie das Brucin. B. *Vom Strychnin abgeleitete Verbindungen*. 1. *Oxäthylstrychninverbindungen*. Oxäthylstrychnin wurde schon von Meysel erhalten. Die Reactionen gleichen denen des Strychnins. Besonders schön krystallisirt das Goldchloriddoppelsalz. 2. *Bromäthyl- und Strychninverbindungen*. Die Umsetzung von Strychnin mit Aethylenbromid ist unvollständig.

<sup>1)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 294; Ref.: Chem. Centr. 54, II, 1065—1066; vgl. daselbst, S. 761. — <sup>2)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 324—335; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1065—1066 u. 1099 (Ref. Muhlert).

Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird es in Vinylstrychnin übergeführt.

Wr.

E. Merck. Veratrinum crystallisatum<sup>1)</sup>. — Das von Merck dargestellte und in den Handel gebrachte *krystallinische Veratrin* ist identisch mit dem von anderen Autoren *Cevadin* genannten Körper. Es bildet weisse Krystalle von der Zusammensetzung  $C_{29}H_{49}NO_9$ , die Krystallwasser enthalten, das sie bei 100° verlieren. Der Schmelzpunkt der vom Wasser befreiten Krystalle liegt bei 202°. Das krystallisirte Veratrin löst sich leicht in Aether, in 10 bis 12 Thln. kalten Weingeistes, leicht in heissem Weingeist, fast alle Salze sind amorph.

Ld.

### Furanreihe.

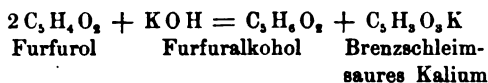
Henry B. Hill und Walter L. Jennings. Ueber einige Producte der trockenen Destillation des Holzes<sup>2)</sup>. — Methylfurfurol und Methylbrenzschleimsäure. Aus dem bei der trockenen Destillation des Holzes erhaltenen Rohfurfurol läßt sich eine Fraction 184 bis 186° gewinnen, welche aus *Methylfurfurol* besteht, identisch mit dem von Bieler und Tollens und von Maquenne durch Destillation von Seetang und von Isodulcit mit Schwefelsäure gewonnen Product. Das Methylfurfurol wurde mittelst seiner Bisulfitverbindung gereinigt, siedet dann bei 187° (corr.) und bildet eine farblose, rasch dunkelnde Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,1082 (18°). Mit Phenylhydrazin bildet es ein flüssiges, nicht weiter untersuchtes Hydrazon. Mit Ammoniak in wässriger Lösung wird *Methylfurfuramid*,  $(CH_3 \cdot C_4H_3O \cdot CH)_3N_3$ , Schmelzp. 86 bis 87°, erhalten. Aus dem von 200 bis 220° siedenden Theil des Holzöles wurde Guajacol isolirt. Die Oxydation des Methylfurfurols zu der entsprechenden *Methylbrenzschleimsäure* konnte nicht nach der beim Furfurol mit Erfolg verwendeten Methode durch Einwirkung von Alkali erreicht werden. Dagegen gab die Oxydation mit Silberoxyd sehr gute Resultate.

Schr.

L. v. Wissell und B. Tollens. Ueber den Furfur- und Furfuralkohol und einige Derivate desselben<sup>3)</sup>. — *Furfuralkohol* wurde hergestellt durch Versetzen des bei 160° siedenden Antheils des käuflichen Furfurols mit wässriger Natriumhydroxydlösung. Nach dem Sättigen mit Kohlendioxyd destillirt man mit Wasserdampf

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 135; Ber. 26, Ref. 284. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 15, 159—185. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 272, 291—306.

und scheidet aus dem Destillate mit Pottasche den Furfuralkohol ab. Der Destillationsrückstand kann zur Darstellung von Brenzschleimsäure dienen:



Furfuralkohol siedet bei 168 bis 170°; fast farbloses, neutral reagirendes Oel, das in Wasser löslich ist. Spec. Gew. 1,1356. Verharzt mit Mineralsäuren leicht. Ganz reiner Furfuralkohol röthet entgegen der Ansicht Schiff's Anilinacetat nicht.

Aetherderivate des Furfuralkohols:              Siedep.      Spec. Gew.

1. Furfurylmethyläther,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$  . . . . . 134—136°;      1,0315 bei 20°
2. Furfuryläthyläther,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$  . . . . . 148—150°;      0,9880      "      "
3. Furfurylnormalpropyläther,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_7$  . . . . . 164—168°;      0,9719      "      "
4. Furfuryl-Isopropyl- und Isobutyläther wurde nicht erhalten.
5. Furfuryl-Amyläther,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$  . . . . . 196—198°; .

Esterderivate des Furfuralkohols:

1. Benzoyl ester,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  . . . . . 270—272°;      1,1776      "      "
2. Acetyl ester,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  . . . . . 175—177°;      1,1175      "      "

*Bru.*

Charles E. Saunders<sup>1)</sup> berichtete über einige Derivate des Brenzschleimsäureamids (Pyromucamids). Er fand, daß Brom für sich auf  $\beta$ - $\delta$ -Dibrombrenzschleimsäureamid (Dibrompyromucamid) nicht einwirkt, daß dagegen bei der Einwirkung von Brom und verdünnter Kalilauge auf dasselbe neben Monobrommaleinsäure  $\beta$ - $\delta$ -Dibromfurfuronitril,  $\text{C}_5\text{HBr}_2\text{NO}$ , entsteht, welches charakteristische und ziemlich angenehm riechende, farblose, mit Wasserdampf flüchtige, in Wasser kaum, in Aether und heißem Alkohol leicht lösliche, bei 88° schmelzende und bei 225° siedende, leicht sublimirende Blättchen oder Tafeln bildet. Durch concentrirte Salzsäure wird es wieder in  $\beta$ - $\delta$ -Dibrombrenzschleimsäureamid verwandelt. Bei der Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäureamid (Pyromucamid) erhält man das Tetrabromid,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{NBr}_4\text{O}_2$ , in farb- und geruchlosen, gegen 121° schmelzenden, in Wasser nicht, in Aether, Chloroform, Eisessig und Alkohol fast nicht, in Essigäther und Aceton ziemlich leicht löslichen Krystallen. Beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Eisessig wird es zersetzt. Beim Behandeln desselben in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub entsteht wieder Brenzschleimsäureamid. Durch Einwirkung von alkalischem Natron in der Kälte wird es in  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrombrenz-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 15, 130.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.

schleimsäure verwandelt. In Bromwasser löst sich Brenzschleimsäureamid (Pyromucamid) zu einer farblosen Flüssigkeit, welche auf Zusatz einer starken anorganischen Base dunkelblaue, manchmal auch purpurne Farbe annimmt, und es ergab sich, daß bei Anwendung von 2 At. Brom auf 1 Mol. Brenzschleimsäureamid die tiefste Färbung auf Zusatz von Alkali entsteht. Die Färbung bildet sich auch bei Anwendung von Chlorwasser an Stelle von Bromwasser, aber nicht bei Anwendung von Jod oder Salpetersäure. Behandelt man die Lösung von Brenzschleimsäureamid in Bromwasser an Stelle von Alkali mit Anilin, erhält man einen röthlichen, unbeständigen, gegen 78° schmelzenden Niederschlag, der sich beim Behandeln mit Alkohol in der Kälte zu zersetzen scheint. Nimmt man anstatt Anilin eine gesättigte wässrige Phenylhydrazinlösung, so entsteht ein glänzend rother Niederschlag, welcher nach der Formel  $C_{11}H_{11}N_3O_6$  constituirt ist, also die Elemente von 1 Mol. Brenzschleimsäureamid und 1 Mol. Phenylhydrazin weniger 2 At. Wasserstoff enthält. Dieser Körper hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern er schwärzt sich zwischen 150 und 160°. Er löst sich, wahrscheinlich unter Zersetzung, in wässriger oder alkoholischer Kalilauge unter merklich intensiverer Rothfärbung. In Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff löst er sich nur schwer, etwas leichter in Alkohol oder Aceton, woraus er in kleinen glänzenden, dunkelrothen Schuppen krystallisirt erhalten wird. Wt.

H. B. Hill und W. S. Hendrixson. On Chlorsulfoypyromucic acids <sup>1)</sup>. —  $\beta$ -Chlorpyroschleimsäure <sup>2)</sup> löst sich leicht und ohne merkliche Verkohlung in rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1,95). Die entstandene  $\beta$ -Chlor- $\delta$ -sulfoypyroschleimsäure wird nach dem Verdünnen und Neutralisiren mit Baryumcarbonat in der gebräuchlichen Weise isolirt. Sie krystallisirt in halbkugelig angeordneten undeutlich strahligen Nadeln und ist sehr zerfließlich. Das *Baryumsalz*,  $C_6HClSO_6Ba + 4H_2O$ , krystallisirt in Prismen, die an der Luft etwas verwittern und bei 100° oder über Schwefelsäure leicht entwässert werden. In heißem Wasser ist es leicht, in kaltem wenig löslich. Die bei 20° gesättigte Lösung enthält 1,87 Proc. wasserfreies Salz. Das *Bleisalz*,  $C_6HClSO_6Pb + 4H_2O$ , krystallisirt beim Abkühlen

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 15, 145—158. — <sup>2)</sup> JB. f. 1890, S. 1458 u. 1722. Die  $\beta$ -Chlorpyroschleimsäure wurde bereitet durch Reduction von  $\beta$ - $\gamma$ -Dichlorpyroschleimsäure mit 1 proc. Natriumamalgam. Bei Anwendung des 1½fachen der berechneten Menge ist die Reduction vollständig. Ausbeute 60 Proc. der theoretischen.

der heißen Lösung in dicken rhombischen Prismen, verwittert etwas und wird bei 125° wasserfrei. Es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Das *Kaliumsalz*,  $C_6HClSO_6K_2 + H_2O$ , krystallisirt beim Abkühlen der heißen Lösung in durchscheinenden Prismen, die über Schwefelsäure verwittern, und ist auch in kaltem Wasser leicht löslich. Um die Constitution der  $\beta$ -Chlor- $\delta$ -sulfopyroschleimsäure festzustellen, wurde sie in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, jedoch ohne befriedigenden Erfolg, während die gebromte Säure leicht ihr Brom abgibt. Natriumamalgam entfernt zwar das Chlor, aber auch die Sulfogruppe als schweflige Säure, so daß  $\beta$ -Chlorpyroschleimsäure wieder erhalten wird. Auch andere Reductionsmittel versagten. Auch  $\delta$ -Sulfopyroschleimsäure wird im Gegensatz zur  $\beta$ -Säure durch Natriumamalgam leicht zu Pyroschleimsäure reducirt, während die Derivate der  $\beta$ -Sulfosäure sich wie diese selbst verhalten. Durch Brom in wässriger Lösung wird  $\beta$ -Chlor- $\delta$ -sulfopyroschleimsäure, wie alle darauf untersuchten Derivate der  $\delta$ -Sulfopyroschleimsäure, unter Bildung von Schwefelsäure oxydirt; daneben entsteht *Chlorfumarsäure*<sup>1)</sup>. Salpetersäure führt die  $\beta$ -Chlor- $\delta$ -sulfosäure leicht in  $\beta$ -Chlor- $\delta$ -nitropyroschleimsäure,  $C_6H_2ClNO_6 + H_2O$ , über. Die trockene Sulfosäure wird in kalter rauchender Salpetersäure gelöst, die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, dann in gelinder Wärme verdunstet; das Product wird erst aus Wasser, dann aus Benzol, endlich wieder aus Wasser umkrystallisirt. Die Chlornitrosäure ist in heißem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Sie krystallisirt in dicken Nadelbüscheln oder bei langsamer Bildung in monoklinen (?) Prismen, wird bei 75° wasserfrei und schmilzt dann bei 140 bis 141°. —  $\beta$ - $\gamma$ -Dichlorpyroschleimsäure wird durch rauchende Schwefelsäure innerhalb einiger Stunden in  $\beta$ - $\gamma$ -Dichlor- $\delta$ -sulfopyroschleimsäure verwandelt, welche strahlige, leicht zerfließliche Nadeln bildet. Ihr *Baryumsalz*,  $C_6Cl_2SO_6Ba + 5H_2O$ , ist in kaltem Wasser wenig, in heißem sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in kugeligen Aggregaten strahliger Nadeln. Es ist luftbeständig, verliert einen Theil des Wassers bei 100°, den Rest erst bei 180°. Die bei 18° gesättigte wässrige Lösung enthält 9,97 Proc. wasserfreies Salz. Das *Bleisalz*,  $C_6Cl_2SO_6Pb + 3H_2O$ , krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln. Das *Kaliumsalz*,  $C_6Cl_2SO_6K_2 + H_2O$ , bildet auch in kaltem Wasser leicht lösliche Nadeln, die sich im Exsiccator

<sup>1)</sup> Kauder, JB. f. 1885, S. 1366.

nicht verändern. Das *Calciumsalz* ist unkrystallinisch, auch in kaltem Wasser leicht löslich. Durch Brom in wässriger Lösung wird die  $\beta$ - $\gamma$ -Dichlor- $\delta$ -sulfopyroschleimsäure zu Kohlensäure, Schwefelsäure und *Dichlormaleinsäure* oxydirt, durch rauchende Salpetersäure in  $\beta$ - $\gamma$ -Dichlor- $\delta$ -nitropyroschleimsäure übergeführt<sup>1)</sup>.  $\delta$ -Chlorpyroschleimsäure, in 4 Thle. rauchende Schwefelsäure eingetragen, verwandelt sich vollständig in  $\beta$ -Sulfo- $\delta$ -chlorpyroschleimsäure. Die freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser in dendritischen luftbeständigen Nadeln. Das *Baryumsalz*,  $C_5HClSO_6Ba + 5H_2O$ , bildet grofse, strahlige, luftbeständige Nadeln, welche über Schwefelsäure  $4H_2O$ , das letzte bei  $130^\circ$  abgeben. Die bei  $18^\circ$  gesättigte wässrige Lösung enthält 1,7 Proc. wasserfreies Salz; in heissem Wasser ist es leicht löslich. Das *saure Baryumsalz*,  $(C_5H_2ClSO_6)_2Ba + 4H_2O$ , durch Vermischen des neutralen mit der freien Säure bereitet, krystallisirt aus heissem Wasser in wohl ausgebildeten rhombischen Prismen, die sich an der Luft und über Schwefelsäure nicht verändern. Die bei  $20^\circ$  gesättigte Lösung enthält 7,23 Proc. wasserfreies Salz. Das *Calciumsalz*,  $C_5HClSO_6Ca + 2H_2O$ , krystallisirt in durchsichtigen Prismen, die sich im Exsiccator nicht verändern und das Krystallwasser erst bei  $200^\circ$  vollständig verlieren. Das *Bleisalz*,  $C_5HClSO_6Pb + H_2O$ , krystallisirt in compacten Büscheln von Prismen, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich und verliert das Krystallwasser erst oberhalb  $100^\circ$  ( $160^\circ$ ). Das *Kaliumsalz*,  $C_5HClSO_6K_2$ , bildet lange, wasserfreie Nadeln. Durch Kochen mit Ammoniak und Zinkstaub wird die  $\beta$ -Sulfo- $\delta$ -Chlorpyroschleimsäure, wenn auch viel schwieriger als die  $\beta$ -Sulfo- $\delta$ -Brompyroschleimsäure<sup>2)</sup>, in  $\beta$ -Sulfopyroschleimsäure übergeführt, womit ihre Constitution bewiesen ist. — Durch überschüssiges Brom wird die  $\beta$ -Sulfo- $\delta$ -Chlorpyroschleimsäure in *Sulfofumarsäure*<sup>3)</sup> verwandelt unter Bildung nur geringer Mengen von Schwefelsäure. Leitet man dagegen nur 1 Mol. Brom mittelst eines Luftstromes in die kalte wässrige Lösung des Baryumsalzes der Säure und concentrirt die so erhaltene schwach saure Lösung, so wird das Baryumsalz einer  $\alpha$ - $\alpha$ -Chlorbromfurfuran- $\beta$ -sulfosäure erhalten. Die freie Säure bildet eine wachsförmige zerfließliche Masse mit nur geringen Anzeichen von krystallinischer Structur. Das *Baryumsalz*,  $(C_4HClBrSO_4)_2Ba + H_2O$ , krystallisirt aus heifser Lösung in perlmutterglänzenden Tafeln, ist in heissem

<sup>1)</sup> Hill und Jackson, a. a. O. — <sup>2)</sup> Hill und Palmer, JB. f. 1868, S. 1849 und 2125. — <sup>3)</sup> Hill und Palmer, a. a. O.

Wasser leicht löslich, weniger in kaltem (die bei 18° gesättigte Lösung enthält 4,27 bis 4,30 Proc. wasserfreies Salz) und wird bei 120° wasserfrei. Das *Calciumsalz*,  $(C_4HClBrSO_4)_2Ca + 2H_2O$ , krystallisirt in grossen, concentrisch gruppirten Nadeln und wird erst bei 160° wasserfrei. Das *Bleisalz*,  $(C_4HClBrSO_4)_2Pb + H_2O$ , wird durch Verdunstung im Vacuum in halbkugeligen Massen erhalten. In Wasser, auch heissem, ist es wenig löslich. Es wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur. Das *Kaliumsalz*,  $C_4HClBrSO_4K$ , ist in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem wenig löslich, so daß die heisse concentrirte Lösung beim Erkalten zu kleinen, glänzenden Blättchen erstarrt. — Chlor wirkt auf die Salze der  $\beta$ -Sulfo- $\delta$ -chlorpyroschleimsäure nicht so einfach, wie Brom; es entsteht Schwefelsäure und Sulfofumarsäure, während die erwartete Dichlorfurfuransulfosäure nicht immer mit Sicherheit erhalten werden konnte. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf  $\beta$ -Sulfo- $\delta$ -chlorpyroschleimsäure wird keine Nitrosäure, sondern Sulfofumarsäure als Hauptproduct erhalten. S.

Henry B. Hill und W. L. Jennings<sup>1)</sup> haben Methylpyroschleimsäure durch Oxydation von Methylfurfurol, welches aus den höher siedenden Fractionen von Furfurol (von der trockenen Destillation des Holzes) isolirt war, mittelst Silberoxyd dargestellt, da die für die Gewinnung der Schleimsäure aus Furfurol gebräuchliche Methode — Behandlung mit wässriger oder alkoholischer Alkalilösung — beim Methylfurfurol sehr unbefriedigende Ausbente ergab<sup>2)</sup>. 10 g Methylfurfurol wurden mit 50 g Silberoxyd und 800 g Wasser schnell aufgekocht, nach Beendigung der Reaction Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction zugefügt und wieder gekocht. Wenn die hierbei eintretende neue Reduction beendet war, wurde filtrirt, stark eingengt, nochmals filtrirt und mit Salzsäure angesäuert. Die beim Erkalten ausgeschiedene Methylpyroschleimsäure,  $C_6H_6O_3$ , deren

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 15, 165—185. — <sup>2)</sup> Die Verfasser haben diese, von H. Schiff (JB. f. 1890, S. 1725) empfohlene Methode dahin abgeändert, daß sie den gleichzeitig entstehenden Furfurylalkohol, statt ihn mit Aether auszuziehen, durch Salzsäure zerstören, wodurch bedeutend an Zeit gespart wird. Es wurden so 35 bis 40 Proc. des Furfurols an Schleimsäure erhalten. Aber auch für die Gewinnung der Schleimsäure ist die Oxydation des Furfurols durch Silberoxyd vorzuziehen, obwohl Lessing (Ann. Chem. 165, 279) auf diese Art nur 12 Proc. der berechneten Menge erhielt. Nach dem oben beschriebenen Verfahren gelang es, abgesehen von der in dem salzsauren Filtrat gelösten Quantität, 82 Proc. der berechneten Menge zu erhalten.



Gewicht 84 Proc. der berechneten Menge betrug (ungerechnet den im Filtrat gelösten Antheil), war fast farblos und zeigte gewöhnlich nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzp. 108 bis 109°. Sie sublimirt leicht bei niedriger Temperatur, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol, weniger in kaltem, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. In heissem Wasser ist sie äusserst löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kurzen, dicken, sechsseitigen Prismen oder kleinen sechsseitigen Tafeln (durch Entwicklung der Basis). Aus verdünnten Lösungen scheidet sie sich oft in federartigen Aggregaten aus. Die bei 20° gesättigte wässrige Lösung enthält 1,89 Proc. der Säure. Methylpyroschleimsäure ist demnach weniger löslich als Pyroschleimsäure<sup>1)</sup>. Das *Baryumsalz*,  $(C_6H_5O_3)_2Ba$ , wird durch Verdampfen der Lösung in kleinen, wasserfreien, farblosen Oktaedern erhalten. Die gesättigte Lösung enthält bei 19,6° 22,6 Proc., bei 99° 20,86 Proc. des Salzes, dessen Löslichkeit also mit steigender Temperatur abnimmt. Das *Calciumsalz*,  $(C_6H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$ , krystallisirt in Nadelbüscheln; die gesättigte Lösung enthält bei 20,2° 12,72 Thle. wasserfreies Salz, bei höherer Temperatur etwas mehr. Das *Silbersalz*,  $C_6H_5O_3Ag$ , durch Fällung erhalten, krystallisirt aus viel kochendem Wasser in feinen Nadeln. Das *Natriumsalz*,  $C_6H_5O_3Na$ , ist in Wasser äusserst leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol nach langem Stehen in dichten Büscheln feiner Nadeln. Das *Kaliumsalz*,  $C_6H_5O_3K$ , ebenfalls sehr leicht löslich, krystallisirt in kugeligen Aggregaten kurzer Prismen. Der *Aethylester*,  $C_6H_5O_3.C_2H_5$ , mittelst absoluten Alkohols und Salzsäuregas dargestellt, ist flüssig (auch in einer Mischung von Eis und Salz) und siedet bei 213 bis 214° (766 mm, Faden ganz im Dampf). Der Ester löst sich innerhalb einiger Tage in concentrirtem wässrigen Ammoniak auf; durch Eindampfen der Lösung wird das *Methylpyroschleimsäureamid*,  $C_6H_5O_3.NH_2$ , in langen, farblosen Prismen erhalten, die bei 131° schmelzen, sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, ziemlich in heissem Benzol oder Ligroin, wenig in kaltem lösen. Leitet man den Dampf von 2 Mol. Brom durch eine Suspension von 1 Mol. Methylpyroschleimsäure im 15fachen Gewicht kalten Wassers, wobei die Säure sich löst und Kohlensäure entweicht, läßt einige Zeit

<sup>1)</sup> Hiernach ist die frühere Angabe (JB. f. 1889, S. 1472) zu berichtigen. 100 ccm einer bei 17° gesättigten Lösung enthielten 3,35 g Pyroschleimsäure, dagegen lösten 100 ccm gesättigter Kochsalzlösung bei 17° nur 0,60 g Pyroschleimsäure.

stehen und zieht mit Aether aus, so wird die von Wolff<sup>1)</sup> durch Zersetzung der  $\beta$ -Bromlävulinsäure erhaltene *Acetylacrylsäure* gewonnen. Sie schmolz nach wiederholter Sublimation bei 123 bis 124°. Das *Silbersalz*,  $C_5H_5O_3Ag$ , durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu einer mit Silbernitrat vermischten Lösung der Säure erhalten, kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in zusammengehäuften sechsseitigen Tafeln gewonnen werden; aus minder reiner Lösung wird es in dendritischer Form erhalten. Die Identität wurde ferner bestätigt durch directen Vergleich mit Wolff's Säure, durch Bildung von  $\alpha\beta$ -Dibromlävulinsäure mittelst Brom (Schmelzp. 107 bis 108°) und des Phenylhydrazons,  $C_{16}H_{11}N_2O_2$ , vom Schmelzp. 156 bis 157°. Die Bildung von Acetacrylsäure, welche nach der Gleichung  $C_6H_6O_3 + 2Br_2 + 2H_2O = C_5H_5O_3 + CO_2 + 4HBr$  verläuft, beweist, daß die Methylgruppe der Methylpyroschleimsäure die  $\delta$ -Stellung hat. Löst man Methylpyroschleimsäure unter Kühlung in dem dreifachen Gewicht rauchender Schwefelsäure, läßt 24 Stunden stehen und neutralisirt die verdünnte Lösung mit Baryumcarbonat, so krystallisirt aus der filtrirten und concentrirten Lösung das Baryumsalz der  $\beta$ (?)-*Sulfomethylpyroschleimsäure*,  $C_6H_5SO_3Ba + 5H_2O$ , in langen, häufig zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln. Dasselbe ist in heißem Wasser kaum löslicher als in kaltem und wird am besten im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Kocht man seine Lösung mit Brom, so wird keine Schwefelsäure gebildet, auf Zusatz von Barythydrat entsteht ein Niederschlag, der Baryumsulfofumarat zu sein scheint. Wahrscheinlich nimmt also die Sulfogruppe in der Sulfomethylpyroschleimsäure die  $\beta$ -Stellung ein. Brom wirkt auf Methylpyroschleimsäure unter vorübergehender Bildung eines Additionsproductes (s. am Schluß des Artikels) wie auf Methylderivate des Benzols, d. h. in der Kälte tritt es in den Ring, in der Wärme in das Methyl substituierend ein. Die so entstehenden Körper verhalten sich auch wie die analogen aromatischen Verbindungen. Zur Darstellung der  $\beta$ (?) *Brommethylpyroschleimsäure*,  $C_6H_5BrO_3$ , wird Methylpyroschleimsäure in dem  $1\frac{1}{2}$  fachen Gewicht Eisessig gelöst und etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol. Brom mit der Vorsicht zugefügt, daß die Temperatur nicht über 17° steigt. Man läßt einige Zeit stehen, verdunstet den meisten Bromwasserstoff über Kalk und zieht mit Aether aus, verwandelt den Aetherrückstand durch alkoholisches Aetznatron in das Natriumsalz, sammelt dieses auf einem Filter, löst es in Wasser, entfärbt

<sup>1)</sup> JB. f. 1887, S. 1748.

durch Kohle und fällt die freie Säure aus der Lösung. Die Brommethylpyroschleimsäure krystallisiert in farblosen Nadeln. Schmelzp. 150 bis 151°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol, weniger in kaltem, schwer in Schwefelkohlenstoff oder Ligroin. Heißes Wasser löst sie nur spärlich, noch weniger kaltes (die bei 21,4° gesättigte Lösung enthält 0,28 Proc. Säure). Das *Baryumsalz* wurde durch Fällung erhalten. Aus heissem Wasser krystallisiert es beim Abkühlen in dendritischen Nadeln  $(C_6H_4BrO_3)_2Ba + 4H_2O$ , die über Schwefelsäure schnell verwittern. Die bei 20,2° gesättigte Lösung enthält 0,59 Proc. des wasserfreien Salzes. Das *Calciumsalz*,  $(C_6H_4BrO_3)_2Ca + 3H_2O$ , krystallisiert aus heissem Wasser in Büscheln kurzer Nadeln, die bei 110° entwässert werden. Die wässrige Lösung enthält bei 20° 0,41 Proc. wasserfreies Salz. Das *Silbersalz*,  $C_6H_4BrO_3Ag$ , krystallisiert aus heissem Wasser in kugeligen Aggregaten dendritischer Nadeln. Das *Kaliumsalz*,  $C_6H_4BrO_3K$ , bildet kleine, sehr leicht lösliche wasserfreie Nadeln. Leitet man Bromdampf in Wasser, in dem Brommethylpyroschleimsäure suspendiert ist, so löst sich letztere auf, während sich eine kleine Menge eines unlöslichen, aus Benzol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 90 bis 91° krystallisierenden Körpers von nicht saurer Natur abscheidet. Die hiervon filtrirte Lösung giebt an Aether eine anfangs zähflüssige Säure ab, welche aus Benzol in Rosetten vom Schmelzp. 61° krystallisiert, sich leicht in Wasser löst und nach dem Bromgehalt eine *Bromacetacrylsäure*,  $C_6H_5BrO_3$ , darstellt. Hiernach ist anzunehmen, daß das Brom der Brommethylpyroschleimsäure im Kern enthalten ist. — Eine mit der beschriebenen isomere *ω-Brommethylpyroschleimsäure* wird erhalten, wenn Brom in der Wärme auf Methylpyroschleimsäure einwirkt; jedoch ist die Reaction nicht einfach und giebt die beste Ausbeute, wenn das Doppelte der theoretischen Menge Brom angewendet wird. Daneben entsteht in kleinerer Menge die obige ( $\beta$ ?) Säure. Zur Darstellung der *ω*-Säure wird 1 Mol. Methylpyroschleimsäure in dem sechsfachen Gewicht Chloroform gelöst und zu der kochenden Lösung eine Lösung von 2 Mol. Brom in seinem gleichen Gewicht Chloroform allmählich hinzugefügt. Es entwickelt sich sogleich Bromwasserstoff und nach dem Erkalten (häufig noch während des Bromirens) scheidet sich die neue Säure krystallinisch aus (60 Proc. der Methylpyroschleimsäure), welche durch Waschen mit Chloroform und Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform oder Benzol gereinigt wird. Die *ω*-Brommethylpyroschleimsäure,  $C_6H_5BrO_3$ , krystallisiert in kleinen, verwachsenen, schiefen Blättchen

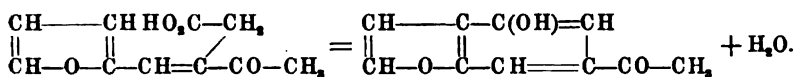
vom Schmelzp. 147 bis 148°. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton, weniger in siedendem Benzol und Chloroform, mehr in siedendem Toluol, kaum in Schwefelkohlenstoff. Von Wasser wird die Säure schon in der Kälte angegriffen, von heissem bezw. kochendem leicht zersetzt in Bromwasserstoff und  $\omega$ -Oxymethylpyroschleimsäure,  $C_6H_6O_4$ . Diese wird durch Verdunsten der erhaltenen Lösung über Kalk im Vacuum, Aufnehmen des schwarzen Rückstandes in heissem Wasser, Abfiltriren von ausgeschiedener Kohle, abermaliges Verdunsten und Krystallisiren des Rückstandes aus einer Mischung von Toluol und absolutem Alkohol als krystallinische Masse erhalten, die bei 162 bis 163° unter Zersetzung schmilzt. Die Oxyssäure ist in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich, in Aether nur wenig und fast unlöslich in Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Ihr *Baryumsalz* wird aus der wässerigen Lösung durch Verdunsten als Firniss, durch Zusatz von Alkohol als flockiger Niederschlag erhalten. Das Verhalten der  $\omega$ -Bromsäure gegen Wasser beweist die Stellung des Bromatoms in der Seitenkette.  $\omega\beta$ (?)-*Dibrommethylpyroschleimsäure*,  $C_6H_4Br_2O_3$ , bildet sich bei der Behandlung der  $\beta$ -Bromsäure mit Brom in siedendem Chloroform oder auch direct aus Methylpyroschleimsäure, indem man diese Nachts über dem Dampfe des dreifachen Gewichtes Brom aussetzt, das halbflüssige Product gut mit Schwefelkohlenstoff, dann mit Chloroform wäscht und aus siedendem Toluol krystallisirt. Sie bildet kleine, schiefe Täfelchen, die bei 175° unter Zersetzung schmelzen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und siedendem Toluol, schwer in kochendem Benzol und Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Durch Erwärmen mit Wasser wird sie in Bromwasserstoff und  $\omega$ -Oxy  $\beta$ (?)-*Brommethylpyroschleimsäure*,  $C_6H_5BrO_4$ , übergeführt, die man aus Benzol mit Alkohol krystallisirt. Aus kochendem Chloroform wird sie in Prismen mit schiefer Endigung erhalten, die bei 153 bis 154° schmelzen und beim Abkühlen eine zähe Masse bilden. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, sehr wenig in siedendem Schwefelkohlenstoff, etwas mehr in siedendem Chloroform, mäßig in heissem Benzol, kaum in Ligroin. Aus wässriger Lösung krystallisirt sie mit 1 Mol. Wasser, welches nicht ganz ohne Zersetzung ausgetrieben werden kann. Das *Baryumsalz* bildet kurze, zu Büscheln vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Durch Natriumamalgam wird die Säure in  $\omega$ -Oxymethylpyroschleimsäure übergeführt. — Das oben erwähnte Additionsproduct *Methylpyroschleimsäuretetra-bromid*,  $C_6H_6Br_4O_3$ , kann man isoliren, indem

man zu einer mit Eis und Salz gekühlten Lösung von Methylpyroschleimsäure 5 Thle. Chloroform, 2 Mol. Brom, mit etwas Chloroform verdünnt, allmählich und unter beständigem Schütteln hinzufügt. Das Product scheidet sich bald in flachen, farblosen Nadeln aus. Man läßt noch kurze Zeit stehen, filtrirt schnell ab, wäscht mit kaltem Chloroform, presst zwischen Filtrirpapier und trocknet im Exsiccator, in welchem jedoch bald Zersetzung unter Bromwasserstoffentwicklung eintritt. Die Substanz läßt sich nicht umkrystallisiren, ist überhaupt sehr zersetzlich, zerfließt schnell an feuchter Luft, schmilzt unter Zersetzung bei etwa 95° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens verschieden) und wird durch Natriumacetat in Eisessig in  $\beta$ (?)-Brommethylpyroschleimsäure übergeführt. S.

E. A. Kehler und W. Kleberg. Ueber Furfurallävulinsäuren und einen Uebergang zur Cumarongruppe<sup>1)</sup>. — Aehnlich wie mit Benzaldehyd condensirt sich die Lävulinsäure auch mit *Furfurol* und bildet damit in alkalischer Lösung  $\delta$ -Furfurallävulinsäure<sup>2)</sup>, in saurer  $\beta$ -Furfurallävulinsäure. Zur Darstellung der  $\beta$ -Säure erhitzt man molekulare Mengen von Lävulinsäure, Furfurol und geschmolzenem Natriumacetat in einem mit Rückfluschkühler versehenen Rundkolben unter öfterem Schütteln zu gelindem Sieden, wobei deutliche Kohlensäureentwicklung stattfindet und die Masse sich färbt. Der zähflüssige Kolbeninhalt wird noch heiß in siedendes Wasser gegossen und nach dem Erkalten von dem abgeschiedenen braunen Harz abfiltrirt. Das Filtrat neutralisirt man genau mit Natronlauge, concentrirt es durch Eindampfen und zersetzt es in der Kälte mit Salzsäure. Das ausgefallene Rohproduct zieht man zu seiner Reinigung mit wenig warmem Benzol aus und krystallisirt den Rückstand aus Weingeist um. Die  $\beta$ -Furfurallävulinsäure  $C_6H_5OCH=C(CO-CH_2)_2-CH_2-CO_2H$  krystallisirt aus heißem Alkohol oder Wasser in gelben, stark lichtbrechenden Prismen oder Tafeln, aus kalten wässerigen Lösungen zuweilen in langen, wasserhellen, an der Luft bald trübe werdenden Nadeln. Sie schmilzt bei 153°. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter. Die Säure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in grünlichgelb, dann gelb übergeht und schließlichs ganz verschwindet. Das *Calciumsalz*  $Ca(C_{10}H_7O_4)_2 + 2H_2O$  ist in Wasser sehr leicht löslich, durch Alkohol fällbar und amorph.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 345—353. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 1698—1699; Ludwig und Kehler, Ber. 24, 2776, 4104; Erdmann, Ber. 24, 3201.

Das *Phenylhydrason*  $C_{16}H_{16}N_2O_3$  bildet gelbe, rhombische, bei  $168^\circ$  schmelzende Täfelchen. Durch Natriumamalgam und Wasser wird die  $\beta$ -Furfurallävulinsäure zu  $\beta$ -Furfuryllävulinsäure  $C_{10}H_{12}O_4$  reducirt, die aus heissem Wasser in weissen Körnern oder Prismen vom Schmelzp. 100 bis  $101^\circ$  krystallisirt. Bei der im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom langsam vorzunehmenden trockenen Destillation geht die  $\beta$ -Furfurallävulinsäure zum grossen Theil in m-Aceto- $\alpha$ -oxycumaron  $C_{10}H_8O_3$  über:



Diese als Phenol zu betrachtende Verbindung wird durch Auflösen in verdünnter Natronlauge, Ausschütteln der Lösung mit Aether und Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt. Das Aceto-oxycumaron krystallisirt aus heisser verdünnter Essigsäure in feinen, gelblichen Nadeln; es schmilzt bei  $190^\circ$ , färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure gelbroth und löst sich darin zu einer gelben Flüssigkeit. Mit Basen bildet es Salze, deren Lösungen stärker gefärbt sind, als die des Phenols; mit Diazobenzolsulfosäure und dergleichen entstehen Farbstoffe. Der zur Reinigung des Phenols verwendete Aether hinterlässt beim Verdunsten ein braunes Oel, vermuthlich das durch Kohlensäureabspaltung aus der Furfurallävulinsäure entstandene Keton  $C_4H_5O \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CH}_3$ . —  $\beta\delta$ -Difurfurallävulinsäure  $C_4H_5O \text{CH} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{C} (= \text{CHC}_4H_5O) \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO}_2\text{H}$  ist in dem gelben, pulverigen Körper enthalten, welcher bei Darstellung der  $\delta$ -Furfurallävulinsäure als Nebenproduct entsteht. Die reine Säure schmilzt bei  $148^\circ$ . Sie krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in gelben bis gelbgrünen Krystallen, aus siedendem Wasser, worin sie ungemein schwer löslich ist, in feinen, gelben Nadeln. In Aether, kaltem Benzol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff ist sie sehr schwer löslich, leichter in Methyl- und Aethylalkohol und leicht löslich in Chloroform. Die Lösungen haben einen gelbgrünen Farbenton. Die Säure reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Selbst in Spuren bringt sie in concentrirter Schwefelsäure eine kornblumenblaue Färbung hervor. Bei der Oxydation der Difurfurallävulinsäure mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure und Ameisensäure, jedoch keine Essigsäure. Das Calciumsalz  $\text{Ca}(C_{16}H_{11}O_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus Wasser in glänzenden, gelben Nadeln und löst sich nach der Abscheidung in heissem Wasser ziemlich schwer. Mit Bleiacetat entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag des Blei-

salzes  $\text{Pb}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2$ , mit Kupferniträt ein schön grünes, aus heißem Wasser krystallisirendes *Kupfersalz*, mit Silbernitrat ein gelbes, amorphes, nicht lichtempfindliches *Silbersalz*  $\text{AgC}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5$ . Das *Cadmiumsalz*  $\text{Cd}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , aus Cadmiumcarbonat und Säure dargestellt, bildet feine, gelbe Nadeln. Bei der Reduction mit Natriumamalgam und Wasser entsteht  $\beta\delta$ -Difurfuryllävulinsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , welche aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt und bei 71 bis 72° schmilzt. Auch die  $\delta$ -Furfurallävulinsäure wurde mit Natriumamalgam reducirt. Die  $\delta$ -Furfuryllävulinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  krystallisirt aus heißem Wasser in durchsichtigen, bei 98° schmelzenden Nadeln. Die drei Furfuryllävulinsäuren verbinden sich mit Phenylhydrazin zu gut krystallisirenden Verbindungen. O. H.

### Thiophengruppe.

C. Liebermann. Ueber Krystallthiophen<sup>1)</sup>. — Wie in seinem übrigen Verhalten gleicht das Thiophen dem Benzol auch darin, daß es das letztere in Verbindungen, die mit Krystallbenzol krystallisiren, zu ersetzen vermag. Es wurde dies geprüft bei Triphenylmethan, Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd und  $\alpha$ -Truxillsäurechlorid, welche beim Krystallisiren aus Thiophen mit 1 Mol. Krystallthiophen erscheinen, das beim Liegen an der Luft unter Blindwerden der glänzenden Krystalle bald entweicht. Pikrinsäure hingegen krystallisirt thiophenfrei. Schr.

Julius Marcusson. Ueber Spaltungen in der Thiophenreihe<sup>2)</sup>. — Um die Indoxazenreaction auch auf die Thiophenreihe zu übertragen, wurde versucht, Thiophenketone darzustellen, die in o-Stellung zur Carbonylgruppe Br oder  $\text{NO}_2$  enthalten; dies konnte jedoch nicht erzielt werden. Bei der Einwirkung von Brom auf Phenylthiënylketon bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein *Phenyldibromthiënylketon*,  $\text{C}_6\text{HS}_{[1,2]}\text{Br}_{2[4]}\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmelzp. 80°; es enthält keines der Bromatome in o-Stellung zur Benzoylgruppe, da beim Kochen seines Oxims, Schmelzp. 176°, mit Natronlauge Indoxazencondensation nicht stattfindet. Ein drittes in den Thiophenkern eintretendes Bromatom aber mußte die o-Stellung einnehmen. Es zeigte sich indessen, daß bei längerer Einwirkung von Brom auf das Dibromproduct schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Abspaltung der Benzoylgruppe Tetrabromthiophen entsteht. Ebenso vergeblich

<sup>1)</sup> Ber. 26, 853—854. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2457—2465.

war der Versuch zur Einführung einer Nitrogruppe in das Phenyl-dibromthiénylketon, als einzige fassbare Producte wurden beim Nitriren Benzoësäure und m-Nitrobenzoësäure erhalten. 1-4-Benzoyläthylthiophen giebt beim Schütteln mit Bromwasser *Benzoyläthylbromthiophen*,  $C_4H_{5[1]}C_2H_5[2]Br_{[4]}COC_6H_5$ , dessen Oxim ebenfalls keine Indoxazenreaction ergab. Durch Ueberschufs von Brom aber wurden schon in der Kälte *beide* Seitengruppen abgespalten unter Bildung von Tetrabromthiophen. Diese Versuche beweisen, daß Brom nicht in die Orthostellung zur Carbonylgruppe einzutreten vermag und stehen in Uebereinstimmung mit einer älteren Erfahrung von Gattermann und Römer, daß beim Acetyliren von 1-4-Dihalogenothiophenen Halogen abgespalten wird unter Bildung von 1-4-Acetylhalogenothiophenen. Auch die  $\alpha$ -Thiophensäure vermag nur zwei Bromatome aufzunehmen; die Dibromthiophensäure giebt beim weiteren Bromiren Tetrabromthiophen. Beim Nitriren von 1-4-Benzoyläthylthiophen schliesslich entsteht ein *Benzoyläthylnitrothiophen*,  $C_4H_{5[1]}C_2H_5[2]NO_2[4]COC_6H_5$ , Schmelzp.  $117^\circ$ , dessen Oxim sich auch nicht zur Indoxazenbildung eignet. *Schr.*

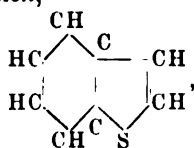
L. Gattermann und A. E. Lockhart. Ueber Thionaphten<sup>1)</sup>. — Zu der Synthese eines halb der Benzol-, halb der Thiophenreihe angehörigen Naphtalins wurden die Verfasser angeregt durch die von Komppa<sup>2)</sup> ausgeführte Synthese der entsprechenden Sauerstoffverbindung, des Cumarons. o-Amidochlorstyrol,

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH:CHCl} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ , wurde in salzsaurer Lösung diazotirt und die

Diazoverbindung in eine wässrige Lösung von xanthogensaurem Kali eingetragen, wobei sich das Diazoxanthogenat in Form gelber Flocken abscheidet. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht die Diazoverbindung unter Stickstoffentwicklung in ein dunkles, schwer zu reinigendes Oel über, welches wahrscheinlich die Verbindung  $C_8H_6O.CS.S.C_6H_4.CH:CHCl$  darstellt. Kocht man dieses mehrere Stunden mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so findet zunächst Verseifung zu dem Thiophenol,

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH:CHCl} \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ , statt, dieses verliert weiterhin 1 Mol. HCl,

wobei sich das *Thionaphten*,



<sup>1)</sup> Ber. 26, 2808—2809. — <sup>2)</sup> JB. f. 1893, S. 1337 ff.



bildet. Zur Reinigung wurde das nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasserdämpfen übergehende Oel in die schwer lösliche Doppelverbindung mit Pikrinsäure,  $C_6H_5S + C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ , übergeführt, welche aus Alkohol in prächtigen, goldgelben Nadeln vom Schmelzp.  $149^\circ$  erhalten werden kann. Nach Versetzen der Pikrinsäureverbindung mit Ammoniak wird das Thionaphten mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die übergehenden Oeltropfen erstarren zu farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättchen, welche bei  $30$  bis  $31^\circ$  schmelzen. Der Geruch des Thionaphtens gleicht täuschend dem des Naphtalins, erinnert jedoch etwas an Naphtylamin. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Färbung und mit Bromwasser ein in Nadeln krystallisirendes Bromderivat. *Hr.*

A. Toehl und O. Eberhard. Bildung von Dithiénylderivaten aus Thiophen durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid<sup>1)</sup>. — Sie erhielten durch Behandeln von Thiophen mit Sulfurylchlorid unter Zusatz von Aluminiumchlorid neben Chlorthiophen Di- und Trichlordithiänyl, deren Trennung durch fractionirte Destillation im Dampfstrom und Krystallisation aus Methylalkohol gelingt. Das *Trichlordithiänyl*,  $C_8H_3Cl_3S_2$ , krystallisirt aus Methylalkohol oder Eisessig in langen, dünnen, gelblich gefärbten, aus Alkohol oder Aether in kürzeren, derben Nadeln, welche bei  $103^\circ$  schmelzen und sich leicht in Amylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzolkohlenwasserstoffen, Aceton und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in Alkohol, Aether und Petroläther, schwer in Methylalkohol und Essigsäure lösen. Durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung wird es in das lange, schwach gelblich gefärbte, bei  $214$  bis  $215^\circ$  schmelzende, in Alkohol und Aether schwer, in Benzol, Toluol, Cumol leichter lösliche Nadeln bildende *Trichlortribromthiänyl*,  $C_8Cl_3Br_3S_2$ , übergeführt. Das *Dichlordithiänyl*,  $C_8H_4Cl_2S_2$ , krystallisirt aus Methylalkohol oder Eisessig in grossen, schwach gelblich gefärbten, dünnen, bei  $109$  bis  $110^\circ$  schmelzenden Blättern, welche dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie das Trichlordithiänyl. Beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung verwandelt es sich in das *Dichlortetrabromthiänyl*,  $C_8Cl_2Br_4S_2$ , welches aus Benzol oder Toluol krystallisirt, kurze, stark glänzende, etwas röthlich gefärbte, bei  $221$  bis  $222^\circ$  schmelzende, in Alkohol und Aether sehr schwer lösliche Nadeln darstellt. — Schliesslich berichteten Dieselben<sup>2)</sup> noch über die *Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Monochlorthiophen*.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2945. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2947.

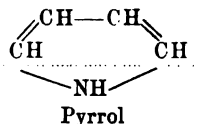
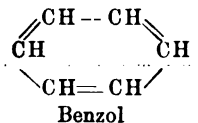
Sie erhielten beim Schütteln von Monochlorthiophen mit der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure neben *Chlorthiophen-sulfosäure*, deren *Baryumsalz*,  $(C_4H_3ClS_2 \cdot SO_3)_2 Ba \cdot 2H_2O$ , in festen, aus kleinen Nadeln bestehenden Drusen krystallisirt, *Monochlordithiënyl*,  $C_8H_3ClS_2$ , das beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung in das aus Benzol oder Toluol in langen, weissen Nadeln krystallisirende, in Alkohol, Aether und Petroläther fast unlösliche, bei 238 bis 240° schmelzende *Monochlorpentabrom-dithiënyl*,  $C_8ClBr_5S_2$ , übergeht. Wt.

### Pyrrolgruppe.

Giacomo Ciamician und C. U. Zanetti. Ueber die basischen Eigenschaften der Pyrrole <sup>1)</sup>. — Die von Bamberger aufgestellte Pyrrolformel mit pentavalentem Stickstoffatom <sup>2)</sup>, welcher die schwache Basicität des Pyrrols zur Stütze dient, veranlafte die Verfasser zu näheren Studien über die Basicität des Pyrrols und seiner Derivate. Die Pyrrole werden durch Mineralsäuren leicht verharzt, wahrscheinlich eine Folge von Polymerisationsvorgängen, wie die Untersuchungen von Dennstedt darthun. Es hat sich nun gezeigt, daß acetylrte Pyrrole widerstandsfähiger gegen diese Einwirkung der Säuren sind. Magnanini <sup>3)</sup> fand, daß  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylpyrrol ein schwer lösliches, normales Chlorhydrat liefert, und Verfasser haben eine Reihe weiterer Acetylpyrrole untersucht und Goldchloriddoppelsalze von  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Dimethyl- $\beta$ - $\beta_1$ -diacetylpyrrol,  $\alpha$ - $\beta_1$ -Dimethyl- $\beta$ - $\alpha_1$ -diacetylpyrrol,  $\alpha$ - $\beta_1$ -Dimethyl- $\alpha$ -acetylpyrrol, Homoacetylpyrrol darstellen können <sup>4)</sup>. Die nicht alkylirten Acetylpyrrole sind schwächere Basen, deren Salze für die Analyse zu leicht zersetzlich sind. Uebrigens lösen sich auch Pyrrol und alkylirte Pyrrole wie  $\alpha$ -Methyl-,  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Dimethylpyrrol bei starker Kühlung scheinbar unverändert in 10 Proc. Salzsäure. n-Aethylpyrrol braucht stärkere Säure. Diese Lösungen geben Niederschläge mit Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Ferro- und Ferricyankalium, Quecksilber-, Cadmium- und Wismuthjodkalium, Jodjodkalium. Besonders beständig sind die Ferrocyanwasserstoffsalze; dasjenige des Pyrrols hat die Formel  $(C_4H_5N)_4H_4Fe(CN)_6$ ; es gelang jedoch nicht, das Pyrrol daraus wieder zu gewinnen. Zu diesen

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 518—527. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 273, 373. — <sup>3)</sup> Vgl. diesen JB., S. 1681. — <sup>4)</sup> Vgl. diesen JB., S. 1682 u. 1683.

salzartigen Pyrrolabkömmlingen kommen noch einige früher von anderen Forschern beschriebene, wie die Chloroplatinate des  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Dimethylpyrroldicarbonsäureesters, des n-Aethylen- $\alpha$ - $\alpha_1$ -tetramethyldipyrrols und der Azopyrrole. Die Salzbildung ist demnach eine allgemeine Eigenschaft der Pyrrole und tritt besonders dann leicht ein, wenn das Molekül durch Einführung geeigneter Radicale stabilisirt ist. Immerhin ist die Isolirbarkeit dieser Salze bedingt durch ihre Schwerlöslichkeit. Um ein Bild für die relative Stärke der Pyrrolbasen in wässriger Lösung zu erhalten, wurde ihr kryoskopisches Verhalten untersucht. Diese mit Pyrrol,  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Dimethylpyrrol,  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Dimethyl- $\beta$ - $\beta_1$ -diacetylpyrrol ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, daß die Pyrrolsalze in Lösung zum großen Theil hydrolytisch dissociirt sind, daß sie also sehr schwache Basen sind. Jedenfalls ist das Pyrrol nicht schwächer basisch als Diphenylamin, dessen Salze durch Wasser vollkommen zersetzt werden. Im letzteren Falle ist die Abschwächung der Basicität dem Einfluß der negativen Phenylgruppen zuzuschreiben. Die Tetrolgruppe  $C_4H_4$  im Pyrrol hat also auch Phenylcharakter, was sich in der Leichtigkeit, mit der ihre H-Atome durch negative Gruppen ersetzt werden, kundgiebt; von dem Einfluß dieser Gruppe wird also die Abschwächung der Basicität der NH-Gruppe im Pyrrol herrühren. Im Verlaufe der weiteren theoretischen Auseinandersetzungen wird eine genügende Erklärung für die Analogien zwischen Benzol und Pyrrol darin gefunden, daß bei Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel bei beiden Körpern nach Abzug der Gruppe  $C_4H_4$  zweiwerthige Complexe,  $\diagdown CH=CH \diagup$  und  $\diagdown NH \diagup$ , überbleiben, welche beide noch mit zwei „latenten“ Valenzen begabt sind:



Schr.

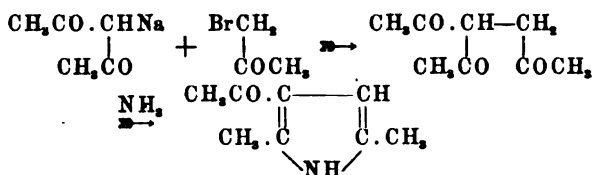
Eugen Bamberger. Zur Frage der Valenz des Pyrrolstickstoffatoms<sup>1)</sup>. — Verfasser tritt der Ansicht Ciamician's und Zanetti's entgegen, daß durch die schwache Basicität des Pyrrols seine Hypothese der Fünfwerthigkeit des Pyrrolstickstoffs hinfällig würde.

Bru.

Gaetano Magnanini. Einwirkung von Acetylaceton auf Bromaceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat<sup>2)</sup>. — Verfasser

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1946—1947. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 270—275.

hat im verflossenen Jahre in Gemeinschaft mit M. Scheidt für die Dehydrodiacetylallävulinsäure, welche durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Lävulinsäure entsteht, die Formel einer  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -acetyl- $\beta$ -furfurancarbonsäure aufgestellt. Die Säure ist eine Monoketoncarbonsäure und liefert beim Erhitzen mit Ammoniak unter Abspaltung von Kohlendioxyd ein Pyrrol-derivat, welches als  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylpyrrol angesprochen wurde. Um letztere Formel zu beweisen, wurde dieses Pyrrol-derivat auf anderem Wege synthetisch dargestellt. Natrium-acetylaceton in alkoholischer Lösung giebt mit Bromaceton unter Bromnatriumabscheidung  $\alpha$ - $\beta$ -Triacetyläthan, ein schweres, nicht unzersetzt destillirendes Oel. Wird dieses mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit zwei bis drei Stunden auf 180° erhitzt, so konnte der harzigen Reactionsmasse mit Wasser ein gegen 94° schmelzender Körper  $C_8H_{11}NO$  entzogen werden, der identisch ist mit dem aus Dehydrodiacetylallävulinsäure gewonnenen Pyrrol-derivat; seine Bildung auf diesem Wege giebt folgendes Schema wieder:



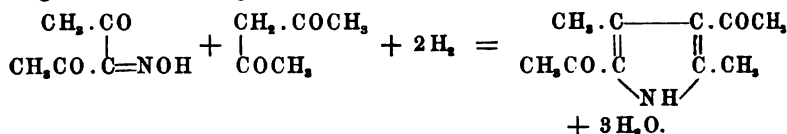
Das *Dimethylacetylpyrrol* wurde mittelst seines in Salzsäure schwer löslichen Chlorhydrats gereinigt. Auffallend für einen Pyrrolkörper ist die leicht eintretende Salzbildung. Zur weiteren Charakterisierung wurde noch das Cinnamyl dimethylpyrrol,  $C_4H(CH_3)_2(COCH:CHC_6H_5)NH$ , Schmelzp. 208°, durch Erhitzen mit Benzaldehyd bei Gegenwart von concentrirter Kalilauge dargestellt, welches durch krystallographische Vergleichung mit dem aus Dehydrodiacetyl-lävulinsäure gewonnenen Körper identificirt wurde. *Schr.*

*Schr.*

C. U. Zanetti. Ueber einige Abkömmlinge des Acetylacetons<sup>1)</sup>. — Aehnlich wie ein Gemisch von Isonitrosoacetessigester und Acetessigester durch Reduction mit Zinkstaub  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha_1$ - $\beta$ -pyrroldicarbonsäureester liefert<sup>2)</sup>, erhält man aus Acetylacetone und Isonitrosoacetylacetone  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl- $\alpha_1$ - $\beta$ -diacetylpyrrol. Es ist nicht nöthig, die Isonitrosoverbindung zu isoliren. Es werden 2 Mol. Acetylacetone in Essigsäurelösung

<sup>1</sup>) Gazz. chim. ital. 23, II, 299—312. — <sup>2</sup>) Ann. Chem. 236, 318.

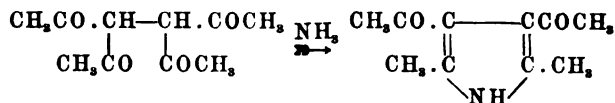
unter Abkühlung mit 1 Mol. Nitrit versetzt und Zinkstaub in kleinen Mengen eingetragen. Das durch Neutralisiren mit Soda gefällte Reactionsproduct wird aus essigätherischer Lösung mit Petroläther gefällt und bildet dann Nadeln vom Schmelzp. 136°. Die Bildung des  $\alpha$ - $\beta_1$ -Dimethyl- $\alpha_1$ - $\beta$ -diacetylpyrrol entspricht folgender Gleichung:



Es hat schwach basische Eigenschaften; seine Salze werden meist durch Wasser zersetzt. Leicht läßt sich das schwer lösliche Golddoppelsalz  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$  gewinnen. Mit Benzaldehyd condensirt es sich beim Kochen in Gegenwart von Alkali zu  $\alpha$ - $\beta_1$ -Dimethyldicinnamylpyrrol,  $\text{C}_4(\text{CH}_3)_2(\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ , Schmelzp. 215 bis 216°. Zur Reindarstellung des Isonitrosoacetylacetons versetzt man die möglichst concentrirte alkalische Lösung des Acetylacetons mit der berechneten Menge Nitrat und darauf unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Das Isonitrosoacetylaceton schmilzt bei 75°, hat antipyretische und in größeren Gaben daher toxische Eigenschaften. Durch Reduction mit Zinkstaub liefert es einen Körper vom Schmelzp. 101 bis 102°, wahrscheinlich Dimethyldiacetylpyrazin. Versetzt man Acetylacetonnatrium in Aether allmählich mit 2 Mol. Jod in ätherischer Lösung, so entsteht Jodnatrium und Tetraacetyläthan:



welches aus Essigsäure in schönen Krystallen vom Schmelzp. 187° erscheint; es ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren gefällt. Das Tetraacetyläthan liefert als  $\gamma$ -Diketon durch Kochen mit concentrirter Salzsäure  $\beta$ - $\beta_1$ -Diacetyl- $\alpha$ - $\alpha_1$ -dimethylfurfuran,  $\text{C}_4(\text{COCH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , Schmelzp. 62,5°, durch Erhitzen mit Ammoniumacetat in Eisessiglösung  $\beta$ - $\beta_1$ -Diacetyl- $\alpha$ - $\alpha_1$ -dimethylpyrrol, Schmelzp. 180 bis 181°:

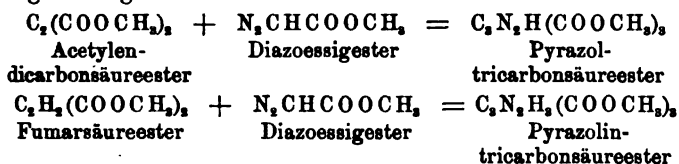


welches isomer ist mit dem oben beschriebenen Dimethyldiacetylpyrrol. Es hat basische Eigenschaften. Die Lösung in concentrirter Salzsäure hinterläßt beim Verdunsten ein Chlorhydrat und

liefert ein Chloraurat. Die Lösungen in verdünnter Säure geben mit den üblichen Alkaloidreagentien Niederschläge. Auch läßt sich ein Bromhydrat gewinnen. Diese Leichtigkeit der Salzbildung lud zum Vergleich mit anderen Acetylpyrrolen ein. Das  $\alpha$ - $\beta_1$ -Dimethylacetylpyrrol löst sich leicht in concentrirter und verdünnter Salzsäure und liefert ein beständiges Chloraurat;  $\alpha$ -Acetylpyrrol löst sich in concentrirter, aber nur schwierig in verdünnter Salzsäure, das Chloraurat ist unbeständig; Diacetylpyrrol ist unlöslich in verdünnter und nur schwierig in concentrirter Salzsäure und bildet ein sehr leicht zersetzliches Chloraurat. Es scheint, daß Alkylradicale die Basicität der Pyrrole erhöhen, Acetylradicale sie nicht verändern, jedoch widerstandsfähiger gegen die verharzende Einwirkung der Säuren machen. Mit Hydrazin condensirt sich das Acetylaceton zu dem schon auf anderem Wege gewonnenen 3-5-Dimethylpyrazol, Schmelzp. 106 bis 107°. Durch Condensation des Acetylacetons mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung entsteht ein nicht einheitliches Product, das sich durch Behandlung mit Phenylhydrazin in zwei durch ihre Löslichkeit in Wasser trennbare Producte zerlegen läßt. *Schr.*

### Pyrazolgruppe<sup>1)</sup>.

E. Buchner<sup>2)</sup> hat seine in den Berichten der letzten Jahre an verschiedenen Stellen zerstreuten Mittheilungen über die Einwirkung von Diazoessigester auf ungesättigte Verbindungen zusammengefaßt in einer größeren Arbeit „*Ueber das Pyrazol*“. Die durch Addition von Diazoessigester an ungesättigte Carbonsäureester entstehenden Verbindungen sind von ihm als Carbonsäureester von Pyrazol- oder Pyrazolinbasen erkannt worden, deren Bildung in folgender Weise verläuft:

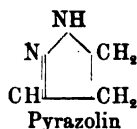


<sup>1)</sup> Bemerkung. Der nachfolgenden Besprechung der hierher gehörigen Arbeiten ist folgende Eintheilung zu Grunde gelegt:

1. Sauerstofffreie Pyrazolbasen und deren Abkömmlinge:
  - a) am Stickstoff nicht alkylirte; b) am Stickstoff alkylirte.
2. Sauerstoffhaltige Pyrazolbasen und deren Abkömmlinge:
  - a) am Stickstoff nicht alkylirte; b) am Stickstoff alkylirte.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 273, 214.

Diese Reaction ist eine ganz allgemeine. Von Säuren mit Acetylenbindung wurden untersucht: Acetylendicarbonsäure, Phenylpropionsäure; von Säuren mit Aethylenbindung: Acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Aconitsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Zimmtsäure, Benzalacetessigsäure. Auch halogensubstituirte Säureester lieferten unter Austritt von Halogenwasserstoff analoge Condensationsproducte. Die entstehenden Pyrazol- und Pyrazolinabkömmlinge sind total von einander verschieden. Erstere sind außerordentlich beständig, sie besitzen ausgeprägt aromatischen Charakter; letztere sind ihrem Verhalten nach ungesättigte aliphatische Verbindungen, die beim Erhitzen für sich oder durch die verschiedensten Reagentien außerordentlich leicht völlig aufgespalten werden. So spalten schon verdünnte Mineralsäuren den Stickstoff als Hydrazin heraus. Durch Oxydation, am besten mit Brom in Chloroformlösung, werden sie glatt in die entsprechenden Pyrazolabkömmlinge verwandelt, während die umgekehrte Reaction nicht ausführbar ist; weitere Reduction (Natriumamalgam) führt zu Pyrazolidinabkömmlingen. Um diese Verschiedenheit im Verhalten von Pyrazol- und Pyrazolinderivaten zum Ausdruck zu bringen, schlägt Buchner für erstere eine der von Baeyer'schen Benzolformel nachgebildete „centrische“ Formel vor, während er in letzteren nur periphere Bindungen, darunter eine doppelte, annimmt:



Die Constitution der Verbindungen wird durch ihren Abbau bis zum freien Pyrazol, der Muttersubstanz der ganzen Gruppe, das von Balbiano auf anderem Wege früher erhalten wurde, erwiesen. — Der experimentelle Theil der Arbeit ist von E. Buchner in Gemeinschaft mit M. Fritsch, A. Papendieck und H. Witter ausgeführt worden. Dd.

E. Buchner und M. Fritsch<sup>1)</sup>. Der *Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäureester* entsteht durch Condensation von Diazoessigester mit Acetylendicarbonsäureester<sup>2)</sup> oder Monobrommaleinsäureester. Der Methylester, asymmetrische Krystalle, schmilzt bei 118°. Durch rauchende Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur wird er nur verseift. Die *Tricarbonsäure* krystallisiert mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O, die bei 120° entweichen. Schmelzp. 233°. Bei

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 252. — <sup>2)</sup> Ber. 22, 842.

raschem Erhitzen verliert sie zunächst 2 Mol. Kohlensäure, es geht, neben Pyrazol, die *Pyrazol-4-monocarbonsäure* über. Harte Prismen, krystallwasserfrei, Schmelzp.  $275^{\circ}$  unter Kohlensäureabgabe und Bildung von *Pyrazol*. — Die Base wird am besten durch langsames Erhitzen der Pyrazoltricarbonsäure dargestellt mit einer Ausbeute von über 90 Proc. der Theorie, während nach der Balbiano'schen<sup>1)</sup> Methode nur Spuren von Pyrazol erhalten werden. Lange, farblose, phenolähnliche Nadeln (aus Ligroin), Schmelzp.  $70^{\circ}$ , Siedep.  $185^{\circ}$ . Pyrazol<sup>2)</sup> ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze über Schwefelsäure im Vacuum dissociiren. *Hydrochlorat*,  $C_4H_4N_2.HCl$ , farblose, hygroskopische Nadeln, Schmelzp. gegen  $94^{\circ}$ . *Nitrat*, in ätherischer Lösung durch Einleiten von salpetriger Säure dargestellt, Schmelzp.  $148^{\circ}$ . *Sulfat*, aus Alkohol krystallisirt, Schmelzp.  $134^{\circ}$ . *Oxalat*, in ätherischer Lösung dargestellt, aus Alkohol umkrystallisirt, Schmelzpunkt unter Zersetzung  $192^{\circ}$ . *Aurat*, eigelber Niederschlag aus stark salzsaurer Lösung. — Charakteristischer als diese Salze ist die *Quecksilberverbindung*,  $C_4H_4N_2.HgCl$ , die beim Füllen wässriger Pyrazollösungen mit Quecksilberchloridlösung selbst bei sehr starker Verdünnung ausfällt. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Salzsäure. Der Imidwasserstoff im Pyrazol ist durch Metalle ersetzbar. *Pyrazolnatrium*, aus Natriumäthylat und einer concentrirten alkoholischen Pyrazollösung dargestellt, bildet einen farblosen schleimigen Niederschlag. *Pyrazolsilber*, sehr beständig und schwer löslich, wurde schon früher beschrieben. — *Mono-brompyrazol*, glitzernde Blättchen vom Schmelzp. 96 bis  $97^{\circ}$ , wird als *bromwasserstoffsäures Salz*, Schmelzp.  $222^{\circ}$ , erhalten beim Eintragen von 2 At. Brom in eine wässrige Pyrazollösung. Das *Nitrat*,  $C_4H_4N_2.BrHNO_3$ , krystallisirt aus kochendem Wasser, Schmelzp. 184 bis  $185^{\circ}$ , unter Zersetzung. Das *Silbersalz*,  $C_4H_4N_2.BrAg$ , ist ein lichtbeständiger, weißer Niederschlag. — *Monojodpyrazol* bildet, in ätherischer Lösung dargestellt und aus Ligroin krystallisirt, farblose Nadelchen vom Schmelzp.  $108,5^{\circ}$ . — Salpeterschwefelsäure verwandelt Pyrazol bei Wasserbadtemperatur in das *Nitropyrazol*, weiße Nadeln vom Schmelzp.  $162^{\circ}$ , Reductionsversuche mit dem Nitropyrazol führten nicht zum Ziel. — Mit Jodmethyl reagirt Pyrazol beim Erhitzen im Rohr unter Bildung des *1-Methylpyrazoljodmethylats*, farblose Prismen (aus Alkohol), Schmelzp.  $190^{\circ}$ . Das *Platinat*,  $(C_4H_4N_2.HCl)_2PtCl_4$ , bildet orangegelbe Prismen vom Schmelzp. 196 bis  $198^{\circ}$ . — Das *1-Methylpyrazol*, am

<sup>1)</sup> Ber. 23, 1105. — <sup>2)</sup> Ber. 22, 846, 2165.



zweckmäßigsten aus Pyrazolsilber und Jodmethyl durch Erhitzen der ätherischen Lösung dargestellt, ist ein nicht krystallisirendes Oel von starkem Pyridingeruch. Dd.

Ed. Buchner und A. Papendieck<sup>1)</sup> erhielten den *Pyrazol-3,5-dicarbonsäureester* durch Erhitzen von 1 Mol. Dibrompropionsäureester mit 3 Mol. Diazoessigester in einer Ausbeute von 44 Proc. der Theorie. Glänzende Blättchen (aus Aether) vom Schmelzp. 151,5°. Die freie *Säure* krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser, Schmelzp. 287 bis 290°, unter Kohlensäureabgabe und Bildung von Pyrazol, und liefert mehrere charakteristische Salze. — Die entsprechende Pyrazolinverbindung, die *Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure*, entsteht in Form ihres Methylesters durch Condensation von Diazoessigester mit Acrylsäuremethylester in einer Ausbeute von etwa 50 Proc. der Theorie. Der Ester krystallisirt aus heissem Wasser oder Ligroin, Schmelzp. 94°. Beim Kochen mit verdünnter Säure spaltet er Hydrazin ab, beim Erhitzen zerfällt er quantitativ in Stickstoff und Trimethyldencarbonsäureester resp. Glutaconsäureester. Durch vorsichtige Verseifung mit methylalkoholischem Kali liefert er die entsprechende *Dicarbonsäure*, farblose Prismen vom Schmelzp. 242°. Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure führt unter Kohlensäureabgabe zu einer *Mono-carbonsäure* vom Schmelzp. 208 bis 210°, daneben wird Pyrazol-3,5-dicarbonsäure gebildet, zu deren Darstellung sich indess besser die Oxydation des Esters mit Brom (2 At.) in Chloroformlösung eignet. — Die Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure entsteht, in Form ihres Aethylesters, auch durch Condensation von Diazoessigester mit  $\beta$ -Jodpropionsäureester, indess nur in sehr geringer Ausbeute. — Den *Pyrazolin-3,4,5-dicarbonsäureester* erhielten Ed. Buchner und Witter<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Diazoessigester auf Fumar- oder Maleinsäureester. Die Reaction erfolgt leicht und mit guter Ausbeute durch kurzes Erhitzen einer Ligroinlösung der Componenten auf dem Wasserbade. Der Methylester schmilzt, aus Aether krystallisirt, bei 61°, und ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet er Hydrazin ab, durch Permanganat wird er momentan angegriffen, für sich erhitzt, zerfällt er quantitativ in Stickstoff und *fumaröiden Trimethyldencarbonsäureester*. Durch Natronlauge oder alkoholisches Ammoniak oder Barytwasser wird er verseift. Zur Darstellung der freien *Säure* eignet sich am besten die Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 232—238 u. 246—251. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 239.

durch Eindunsten der wässerigen Lösung im Vacuumexsiccator erhaltene Säure schmilzt unter vorheriger Dunkelfärbung bei 220° unter Zersetzung. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure findet Kohlensäureabspaltung statt. — Wird bei obiger Condensation der Diazoessigester ersetzt durch Diazoacetamid, so resultirt das *Pyrazolintricarbonsäuredimethylestermonamid*, farblose Krystalle vom Schmelzp. 108° (unscharf). Zwei *Mono-Phenylpyrazole* wurden von E. Buchner und Fritsch<sup>1)</sup> und von E. Buchner und H. Dessauer<sup>2)</sup> mittelst der Buchner'schen Methode dargestellt. — Diazoessigester vereinigt sich mit Phenylpropionlsäureester oder  $\alpha$ -Bromzimmtsäureester bei andauerndem Erhitzen auf 80 bis 90° zu einem Pyrazol- resp. Pyrazolincarbonsäureester, die ohne weitere Reinigung in die *3-Phenylpyrazoldicarbonsäure* (Schmelzp. 243°) verwandelt wurden. Letztere liefert, auf 250 bis 270° erhitzt, unter Kohlensäureabspaltung die entsprechende Base, das *3-Phenylpyrazol*, als eine leicht erstarrende, bei 78° schmelzende Verbindung. Sie giebt ein charakteristisches Platinat und eine *Benzoylverbindung* vom Schmelzp. 57 bis 59°. — In ganz analoger Weise vereinigt sich Diazoessigester mit Zimmtsäureester zu einem Pyrazolinderivat, dem *4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbonsäureester*. *Diäthylester*, Schmelzp. 79°, *Dimethylester* 105°. Die daraus durch Verseifung erhaltene *Säure* schmilzt bei 178° unter Zersetzung, sie verliert beim Kochen mit starker Salzsäure 2 Mol. Kohlensäure und liefert das Chlorhydrat des *4-Phenylpyrazolins*. Oxydation des Esters mit Brom oder Ferricyankalium und nachfolgende Verseifung der Säure führt zur *4-Phenyl-3,5-dicarbonsäure*, Schmelzp. 243°. Aus der Säure erhält man, am besten durch Erhitzen des Silbersalzes nach W. Königs im Kohlensäurestrom, das *4-Phenylpyrazol*, farblose, flimmernde Blättchen vom Schmelzp. 228°, das auch direct aus dem *4-Phenylpyrazolin* durch Oxydation mit 2 At. Brom resultirt<sup>3)</sup>.

Das *3,5-Diphenylpyrazol* wurde gelegentlich einer vergleichenden Untersuchung über die Diphenylpyrazole (s. unten) von L. Knorr

<sup>1)</sup> Ber. 26, 256. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 258. — <sup>3)</sup> *Bemerkung des Referenten:* Die Stellung der Phenylgruppe in beiden oben beschriebenen Phenylpyrazolen kann aus der Synthese nicht mit Sicherheit geschlossen werden, da der Verlauf derselben nicht eindeutig ist. E. Buchner hat, auf gewisse Gründe gestützt, die sich später nicht als stichhaltig erwiesen, die Base vom Schmelzp. 78° als *4-Phenylpyrazol*, die vom Schmelzp. 228° als *5-Phenylpyrazol* angesprochen. Eine spätere Untersuchung von Knorr hat zweifellos gemacht, daß, gerade umgekehrt, die Base vom Schmelzp. 78° das *3-* resp. *5-Phenylpyrazol*, die vom Schmelzp. 228° das *4-Phenylpyrazol* ist. Dementsprechend sind sie oben im Text bezeichnet.

und P. Duden<sup>1)</sup> dargestellt. Die Base wird durch Erhitzen von Dibenzoylmethan mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhalten, Ausbeute quantitativ. Schmelzp. 200° unscharf, Siedep. 347° bei 155 mm Druck (corr.). Dd.

L. Balbiano und G. Marchetti<sup>2)</sup> untersuchten die Einwirkung von Benzoylchlorid auf verschiedene Pyrazolbasen bei hohen Temperaturen. Das 3,5-Dimethylpyrazol, das, nach Schotten-Baumann benzoylirt, ein sehr unbeständiges, wohl am Stickstoff benzoylirtes Reactionsproduct liefert, wird beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid in ätherischer Lösung auf 250 bis 260° in eine Dibenzoylverbindung verwandelt, die sehr wahrscheinlich als *1,4-Dibenzoyl-3,5-Dimethylpyrazol* aufzufassen ist. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 124 bis 125°. Durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung wird die am Stickstoff nur locker gebundene Benzoylgruppe abgespalten und es resultirt das *4-Benzoyl-3,5-dimethylpyrazol*, das mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O krystallisirt. Lange Nadeln, Schmelzp. 59 bis 60°. Dasselbe bildet ein Silbersalz, C<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>Ag, vermag aber auffallender Weise weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin<sup>3)</sup> zu reagiren. In gleicher Weise liefert das 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol mit Benzoylchlorid im Rohr eingeschlossen in guter Ausbeute das *4-Benzoyl-1-phenyl-3,5-dimethylpyrazol*, Nadeln vom Schmelzp. 172 bis 173°, das ebenfalls nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin reagirt. Dd.

Ueber die „Pyrazolinreaction“, welche zur Bestimmung von sauerstofffreien Pyrazolbasen vorzügliche Dienste leistet, hat L. Knorr<sup>4)</sup> eine kurze Notiz veröffentlicht. Die Pyrazolinbasen, welche am Stickstoff phenylirt sind, geben in verdünntester Lösung mit Schwefelsäure und einem Tropfen Nitrit- oder Bichromatlösung eine intensiv rothe bis violette Färbung. Die entsprechenden Pyrazolbasen müssen vorher mit Natrium und Alkohol zu Pyrazolinen reducirt werden. Bei Pyrazolinen, welche am Stickstoff nicht phenylirt sind, versagt die Reaction völlig, ebenso bei den meisten sauerstoffhaltigen Pyrazolbasen, so dem technischen Pyrazolon, Antipyrin u. a. Das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon aus Crotonsäure dagegen und das aus dem technischen Pyrazolon durch Methylierung unter bestimmten Bedingungen entstehende Phenyltrimethylpyrazolon geben sie in ausgezeichneter Weise. Die fraglichen Farbstoffe scheinen Salze von Basen zu sein, welche durch Verkettung zweier Pyrazolinreste entstehen. So besitzt die

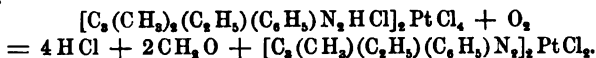
<sup>1)</sup> Ber. 26, 109. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 398. — <sup>3)</sup> Vgl. auch Ber. 26, 2772. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 100.

aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolin durch Einwirkung von Oxydationsmitteln resultirende Farbbase sehr wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}N_4$ . Sie krystallisirt aus Eisessig in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 275 bis 278°, die sich in concentrirten Säuren mit fuchsinrother Farbe auflösen. Die Salze dissociiren auf Wasserzusatz leicht. — Die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf 1-Phenylpyrazol ist von Severini<sup>1)</sup> im Anschluß an Balbiano's Arbeiten über Pyrazolbasen untersucht worden. Phenylpyrazol wird durch Hypochlorit leicht in ein *Monochlorphenylpyrazol* verwandelt, in welchem das Chloratom sehr wahrscheinlich an Stelle 4 steht. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp. 75 bis 75,5°, sublimirt leicht. — Zur Darstellung der an Stelle 4 alkylirten Pyrazolbasen, welche im Allgemeinen nur schwer zugänglich sind, haben L. Balbiano und G. Marchetti<sup>2)</sup> mit Erfolg die Hofmann'sche Methode zur Synthese homologer Aniline benutzt. Das 1-Phenylpyrazol wurde durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° zunächst in das zugehörige Jodmethyllat übergeführt (Schmelzp. 178 bis 179°) und dies dann für sich im Einschlufrohr fünf bis sechs Stunden lang auf 240° und schließlic auf 300° erhitzt. Das Methyl wandert dabei vom Stickstoff an das Kohlenstoffatom 4, und das entstandene *1-Phenyl-4-methylpyrazol* kann aus der dunkelgefärbten Reactionsmasse mit Alkali abgeschieden werden. Die Base siedet bei 264 bis 266°, erstarrt bei — 15° noch nicht und liefert ein charakteristisches *Platinat*, das mit 2 Mol.  $H_2O$  in gelbrothen Nadelchen vom Schmelzp. 159 bis 160° krystallisirt. Die Stellung der Methylgruppe wurde durch Oxydation zu der bekannten<sup>3)</sup> 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure vom Schmelzp. 219 bis 220° erwiesen. Das *Jodmethyllat* der reinen Base schmilzt bei 160°. Dd.

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über die Platinsalze von Pyrazolbasen hat Balbiano<sup>4)</sup> das *Platinat* einer Pyrazolbase, in welcher alle 4 At. Wasserstoff durch Alkylgruppen substituirt sind, auf sein Verhalten beim Erhitzen untersucht. Die Base, das *1-Phenyl-äthyl-dimethyl-pyrazol*, wurde nach dem Claisen'schen Verfahren aus Essigäther und Diäthylketon, die in Gegenwart von Natrium sich zum Methylpropionylaceton vereinigen, und Phenylhydrazin dargestellt. Aromatisches Oel, siedet bei 150° unter 75 mm Druck. Sie liefert ein *Platinat* der Zu-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, 1284. — <sup>2)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 114. — <sup>3)</sup> Ber. 22, 180; 24, 1892. — <sup>4)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 323; siehe auch Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 197.

sammensetzung  $[C_3(CH_3)_2C_2H_5C_6H_5N_2HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$ , Schmelzp.  $175^\circ$ , das bei  $100^\circ$  sein Krystallwasser verliert. Bei weiterem Erhitzen auf  $200^\circ$  geht eine eigenthümliche Reaction vor sich. Die Neigung zur Abgabe von 4 Mol. Salzsäure, welche alle diese Pyrazolbasen zeigen, ist so groß, daß der dazu nöthige Wasserstoff von zwei Methylgruppen geliefert wird, welche unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs in Form von Formaldehyd abgespalten werden:



Die resultirende Dichlorplatopyrazolverbindung ist ein wasserunlösliches, gelbes Pulver, das alle Eigenschaften dieser Platinverbindungen zeigt.

Die Hydrirung mehrerer Pyrazolbasen durch Natrium und Alkohol wurde von G. Marchetti<sup>1)</sup> untersucht. Das 1-Phenylpyrazol wird bei der Reduction zum Theil aufgespalten unter Bildung von Trimethylenphenyldiamin, eine Lostrennung des Phenylrestes und Bildung von freiem Pyrazol findet auch nicht spurenweise statt. Die Reduction des 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazols lieferte folgende Producte: das 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolin (Hauptproduct), das 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolidin (Spuren) und Dimethyltrimethylenphenyldiamin. Außerdem findet in geringer Menge eine Aufspaltung in Benzol und Dimethylpyrazol statt. — Die Constitution der verschiedenen *Diphenylpyrazole* und der aus Benzoylacetessigester und Benzalacetessigester gewonnenen Pyrazolderivate stellten L. Knorr und P. Duden<sup>2)</sup> durch eine vergleichende Untersuchung fest. Danach ist das Diphenylpyrazol vom Schmelzp.  $55^\circ$ , Siedep.  $337^\circ$  bei 736 mm Druck, als 1,5-Diphenylpyrazol aufzufassen. Es ist auf fünf verschiedenen Wegen darstellbar: 1. aus Zimmtsäure, 2. aus Benzoylbrenztraubensäure, 3. aus Benzoylaldehyd, 4. aus Benzoylacetessigester, 5. aus Phenacylacetessigester. Das entsprechende Pyrazolin, Schmelzp. 136 bis  $137^\circ$ , entsteht auch direct aus dem Hydrazon des Zimmtaldehyds. — Das 1,3-Diphenylpyrazol vom Schmelzp.  $84^\circ$ , Siedep. 341 bis  $342^\circ$  bei 720 mm Druck, wird aus Benzoylessigester, Benzoylaldehyd oder Benzalacetessigester erhalten. Das entsprechende *Pyrazolin* schmilzt bei  $104^\circ$ . Eine frühere Angabe von Knorr und Laubmann<sup>3)</sup> ist damit berichtigt. Ueber das 3,5-Diphenylpyrazol s. oben. Dd.

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 44. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 111. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1212.

Im Anschluß an früher mitgetheilte Versuche<sup>1)</sup> stellte Aug. Bischler eine Reihe Pyrazolabkömmlinge dar durch Einwirkung von aromatischen Diazosalzen auf gewisse nach dem Typus  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CHRCOR}')\text{COOC}_2\text{H}_5$  substituirte Acetessigester. Die Componenten vereinigen sich, meist in einer Operation, zu Carbonsäuren substituirter Pyrazolbasen. So reagiren Phenacylacetessigester und p-Diazotoluolchlorid in Gegenwart von Natriumalkoholat mit einander unter Bildung der *1-p-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure*, die aus Alkohol in hellgelben, bei 194 bis 195° schmelzenden Prismen krystallisirt. Aus o-Diazotoluolchlorid und Phenacylacetessigester wurden zwei Pyrazolderivate erhalten, die *1-o-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure*, die aus Alkohol in orangen Prismen vom Schmelzp. 170 bis 171° krystallisirt, und deren Tolylazoverbindung, durch weitere Einwirkung von Diazotoluolchlorid entstanden, die *o-Tolyazo-1-o-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure* (die Stellung des Azorestes ist unbestimmt). Orangerothe, stark verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 179°. Acetonylacetessigester (aus Chloraceton und Natriumacetessigester) vereinigt sich mit Diazobenzolchlorid unter den gleichen Bedingungen zu der *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, die aus Wasser in glänzenden, flachen, krystallwasserhaltigen Nadeln krystallisirt. Schmelzp. 106°, nach dem Trocknen bei 134 bis 136°. Sie ist bereits früher von Claisen und Mylos<sup>2)</sup> aus Phenylhydrazin und Acetonoxaläther erhalten worden. In analoger Weise entsteht aus Desylacetessigester (aus Desylbromid und Natriumacetessigester) und Diazobenzolchlorid die *1,4,5-Triphenylpyrazol-3-carbonsäure*. Verfilzte Nadelchen (aus Alkohol), die bei 245° unter Kohlensäureentwicklung und Bildung des *1,4,5-Triphenylpyrazols* schmelzen. Die Base geht gegen 400° unzersetzt über und krystallisirt aus Eisessig in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 212°.

Dd.

Ein Derivat des total reducirten Pyrazolringes, von denen bisher wegen ihrer Unbeständigkeit nur ganz vereinzelte bekannt geworden sind, gewannen A. Michaelis und O. Lampe<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Natriumphenylhydrazin auf Trimethylenbromid. Dieselben vereinigen sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade in Benzollösung nach folgender Gleichung mit einander:



Ausbente 45 Proc. der Theorie. Das *Phenylpyrazolidin* bildet ein gelbliches Oel, das wegen seiner Empfindlichkeit gegen den Luft-

<sup>1)</sup> Ber. 25, 3143. — <sup>2)</sup> Ber. 21, 1143. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 274, 316.

sauerstoff in einem Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom destillirt werden muß. Siedep.  $210^{\circ}$  bei 165 mm Druck. Reducirt Fehling'sche Lösung beim Stehen schon in der Kälte, und wird durch alle Oxydationsmittel außerordentlich leicht in das 1-Phenylpyrazolin vom Schmelzp.  $52^{\circ}$  übergeführt. Es hat ziemlich stark ausgeprägte basische Eigenschaften und liefert mit den Halogenwasserstoffsäuren und Pikrinsäure beständige Salze. Der Imidwasserstoff ist durch Säurereste ersetzbar. *Acetylphenylpyrazolidin*, dickes Oel vom Siedep. 231 bis  $232^{\circ}$  bei 110 mm Druck. *Benzoylphenylpyrazolidin*, Blättchen vom Schmelzp.  $79^{\circ}$ . Beide reduciren Fehling'sche Lösung oder Quecksilberoxyd auch in der Wärme nicht mehr. Die *Semicarbazidverbindung*, vermittelt Phenylcyanat dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen vom Schmelzp.  $114^{\circ}$ ; das *Thiosemicarbazid*, aus Phenylsenföl, bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 164 bis  $165^{\circ}$ . Jodmethyl wirkt in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von Aetzkali bei Zimmertemperatur ein unter Bildung des 1-Phenyl-2-methylpyrazolidins. Farbloses Oel vom Siedep. 175 bis  $180^{\circ}$  bei 90 mm Druck, das durch Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht angegriffen wird. Aehnliche Eigenschaften zeigt das vermittelt Benzylchlorid dargestellte 1-Phenyl-2-benzylpyrazolidin, Siedep.  $225^{\circ}$  bei 40 mm Druck. Dd.

In einer Reihe von Abhandlungen haben L. Balbiano und O. Severini<sup>1)</sup> den Verlauf der Oxydation des 1-Phenyldimethylpyrazols (aus Oxymethylenmethyläthylketon) und des 1-Phenylmethyläthylpyrazols (aus Oxymethylendiäthylketon) verfolgt und insbesondere die Stellung der substituierenden Gruppen mit Sicherheit festgestellt. Die Reaction, die zur Bildung der beiden Basen führt, ist nicht eindeutig, die Substituenten am Kohlenstoff können die Stellen 3,4 oder 4,5 besetzen. Das Phenyldimethylpyrazol (Siedep. 277 bis  $278^{\circ}$ ) liefert bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung ein Gemenge zweier Monocarbonsäuren, die bei  $191,5^{\circ}$  (schwerer löslich) resp. bei 133 bis  $134^{\circ}$  (leichter löslich in Alkohol) schmelzen. Erstere spaltet beim Erhitzen auf  $230$  bis  $250^{\circ}$  Kohlensäure ab und giebt das 1-Phenyl-3-methylpyrazol vom Schmelzp.  $37^{\circ}$ , dessen Constitution durch seine Beziehung zum technischen Pyrazolon zweifellos ist. Die *Monocarbonsäure* vom Schmelzp.  $191,5$  ist mithin als 1-Phenyl-3-methyl-4-carbonsäure anzusprechen, während die Säure vom Schmelzp. 133 bis

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, 309 u. 323; Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 197 u. 3.

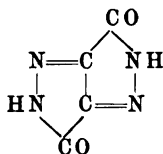
134° die *1-Phenyl-4-methyl-3-carbonsäure* ist. Bei weiter gehender Oxydation mit Permanganat liefern beide Säuren dieselbe Dicarbonsäure (Schmelzp. 200,5°, Aethylester, Schmelzp. 74,5°), deren Constitution mithin die der *1-Phenyl-3,4-dicarbonsäure* ist. Eine hiervon verschiedene Dicarbonsäure entsteht bei der Oxydation des Claisen'schen Phenylmethyläthylpyrazols aus Oxymethylendiäthylketon (Siedep. 282 bis 284°) mit Permanganat. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 231,5°. Sie kann, da die Carboxylgruppen nach der Synthese benachbart stehen müssen, nur die *1-Phenyl-4,5-dicarbonsäure* sein. Damit sind alle drei möglichen 1-Phenylpyrazoldicarbonsäuren bekannt: 3,5-Dicarbonsäure, Schmelzp. 265 bis 266° unter Zersetzung, Methylester, Schmelzp. 127 bis 128°; 3,4-Dicarbonsäure, Schmelzp. 200,5°, Methylester, Schmelzp. 74,5°; 4,5-Dicarbonsäure, Schmelzp. 231,5° unter Zersetzung, Methylester, Schmelzp. 84,5°. Dd.

Ueber das Pyrazolon, die Muttersubstanz der sauerstoffhaltigen Pyrazolbasen, hat R. von Rothenburg<sup>1)</sup> mehrere kurze Mittheilungen veröffentlicht, die die Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung behandeln<sup>2)</sup>. Eingehender hat derselbe die *Pyrazolon-3-carbonsäure*<sup>3)</sup> untersucht. Dieselbe entsteht in Form ihres Esters durch Condensation von Hydrazinhydrat mit Oxal-essigester oder Acetylendicarbonsäureester. Sie bildet, aus dem Ester durch Verseifen (am besten mit rauchender Salzsäure) dargestellt, eine krystallinische Masse, die sich bei über 250° zersetzt. In sehr geringer Menge erhält man sie auch durch Oxydation des 3-Methylpyrazolons (aus Acetessigester) mit Permanganat. *Methylester*, Schmelzp. 226,5 bis 227,5°, *Aethylester* (hellgelbe Prismen), Schmelzp. 179°, bei raschem Erhitzen fast unzersetzt destillirbar. Die freie Pyrazoloncarbonsäure sowohl wie ihre Ester reagiren mit salpetriger Säure, Diazosalzen und Benzaldehyd, indem die Stelle 4 substituirt wird. *4-Isonitrosopyrazoloncarbonsäure*, goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), Zersetzungspunkt 215 bis 220°; *Methylester*, gelbrothe, körnige Krystallwarzen, Schmelzp. 199 bis 201°; *Aethylester*, gelbe Krystalle, Schmelzp. 182°. *4-Azobenzolpyrazoloncarbonsäure*, rothes Pulver, Schmelzp. über 250°; *Methylester*, feuerrothe Krystalle, Schmelzp. 209 bis 211°; *Aethylester*, Schmelzp. 241°. *4-Benzalpyrazoloncarbonsäure*, gelbes,

<sup>1)</sup> Ber. 26, 415, 868, 1719, 2972. — <sup>2)</sup> *Bemerkung des Referenten*: Die betreffenden Arbeiten sollen hier nicht näher besprochen werden, da spätere Untersuchungen Anderer die v. Rothenburg'schen Angaben in den wesentlichsten Punkten als unzutreffend erwiesen haben. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 415, 1719, 2053.

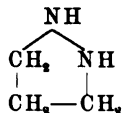


amorphes Pulver, Schmelzp. 243°; *Methylester*, gelbbraunes Pulver, Schmelzpunkt über 250°; *Aethylester*, rothgelbes Pulver, Schmelzpunkt über 250°. *Pyrazoloncarbonsäureamid*, mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, Schmelzp. 219° unter Zersetzung; *Hydrazid*, Schmelzp. 238°, entsteht auch bei der Einwirkung von überschüssigem Hydrazinhydrat auf Acetylendicarbonsäureester. Es liefert mit Benzaldehyd das *Pyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin*, weisse Flocken vom Schmelzpunkt über 250°, und das *4-Benzalpyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin*, gelbliches Pulver, Schmelzpunkt über 250°. *4-Hydrazipyrazolon-3-carbonylhydrazin*, Schmelzpunkt über 250°, entsteht aus 4-Isonitrosopyrazoloncarbonsäureester mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung, seine *Dibenzylidenverbindung* krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 217,5°. Die freie 4-Isonitrosopyrazolon-3-carbonsäure dagegen liefert mit Hydrazinhydrat unter Ersatz der Isonitrosogruppe durch den Hydrazinrest und gleichzeitige Wasserabspaltung das *Lactam der 4-Hydrazipyrazoloncarbonsäure*<sup>1)</sup>, das zwei naphthalinartig mit einander verkettete Pyrazolringe enthält:



Weisse, körnige Krystalle vom Zersetzungspunkt 125 bis 126°. *Dd.*

Das Dihydropyrazolon oder Pyrazolidon:



erhielt R. von Rothenburg<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Acrylsäure. Die Componenten reagiren unter lebhafter Erwärmung mit einander, aus dem Reaktionsgemisch wird das Pyrazolidon schliesslich direct abdestillirt. Ausbeute 20 bis 25 Proc. der Theorie. Oel vom Siedep. 132 bis 135°. Es hat nur noch basischen Charakter, durch Oxydation mit der berechneten Menge Eisenchlorid geht es in Pyrazolon über. — Diese schon früher<sup>3)</sup> von L. Knorr aufgefunden Methode zur Gewinnung von Pyrazolabkömmlingen aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen hat sich ziemlich allgemeiner Anwendbarkeit fähig gezeigt.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2057. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2972. — <sup>3)</sup> Ber. 20, 1107.

R. von Rothenburg<sup>1)</sup> stellte nach ihr ferner das *1-Phenyl-5-pyrazolidon* (Schmelzp. 119 bis 121°) dar, das durch Oxydation in das *1-Phenyl-5-pyrazolon* übergeführt wird. L. Knorr und P. Duden<sup>2)</sup> gewannen aus Phenylhydrazin und Crotonsäure das wegen seiner nahen Beziehung zum technischen Pyrazolon und Antipyrin interessante *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon*, über das sie im Anschluß an frühere Versuche<sup>3)</sup> weitere Mittheilung machen. Die Verbindung, die im Gegensatz zum technischen Pyrazolon nur noch basische Eigenschaften besitzt, ist charakterisirt durch die reaktionsfähige Imidogruppe (*Acetylderivat*, Schmelzp. 126°, *Benzoylderivat*, Schmelzp. 162°, *Nitrosamin*, Schmelzp. 54°) und durch die große Leichtigkeit, mit welcher der Sauerstoff durch Reductionsmittel eliminirt wird. Die Reduction mit Natrium und Alkohol führt zu dem sehr unbeständigen *1-Phenyl-3-methylpyrazolidin*, das durch Oxydation in das *1-Phenyl-3-methylpyrazolin* (Schmelzp. 72 bis 74°) übergeht. Noch leichter als Crotonsäure vereinigen sich Fumar- und Maleinsäure mit Phenylhydrazin. Schon beim Kochen der wässerigen Lösung erfolgt die Bildung der *1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure*<sup>4)</sup>, die aus Wasser in Nadeln vom Schmelzp. 210 bis 212° krystallisirt. Oxydation mit Eisenchlorid verwandelt sie in die *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure*. Bei der Condensation entstehen neben dem Pyrazolderivat je nach den Versuchsbedingungen noch andere Reactionsproducte. Aus Phenylhydrazin und Oel- oder Elaidinsäure<sup>4)</sup> konnten keine Pyrazolabkömmlinge erhalten werden, wohl weil diese Säuren die Aethylenbindung nicht an Stelle 2,3 enthalten.

Dd.

Die Constitution des aus Zimmtsäure und Phenylhydrazin<sup>5)</sup> entstehenden Diphenylpyrazolons wurde von L. Knorr und P. Duden durch Ueberführung in das 1,5-Diphenylpyrazol (Schmelzp. 54 bis 55°) vermittelt der Phosphorpentasulfidschmelze festgestellt. Mit Jodmethyl liefert die Base das *1,5-Diphenyl-2-methyl-3-pyrazolon*, Blättchen vom Schmelzp. 139°. — Ueber das *Antipyrin* liegt eine neue krystallographische Bestimmung vor, die von W. Zimanyi<sup>6)</sup> ausgeführt ist. Das Verhalten des *p-Tolylantipyrins* ist von R. Stock<sup>7)</sup> und G. Ebert<sup>8)</sup> untersucht worden, welch letzterer eine Reihe von Derivaten desselben hergestellt hat. Die Base ist ein vollkommenes Analogon des Antipyrins,

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2972. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 103. — <sup>3)</sup> Ber. 25, 75. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 117. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 109. — <sup>6)</sup> Zeitschr. Kryst. 22, Ref. 81. — <sup>7)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 192; siehe auch Chem. Centr. 64, I, 988. — <sup>8)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 251; siehe auch Chem. Centr. 64, I, 1076.

von welchem sie sich auch in ihren Derivaten fast nur durch den meist höheren Schmelzpunkt und die etwas geringere Löslichkeit unterscheidet.

*Dd.*

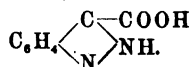
Anhang: *Glyoxalgruppe*. In der Glyoxalgruppe liegt nur eine kurze Abhandlung von A. Wohl und W. Marckwald<sup>1)</sup> vor, in welcher dieselben auf Grund von früher<sup>2)</sup> ausführlich mitgetheilten Versuchen die Priorität der experimentellen Begründung der Japp'schen Glyoxalinformel gegenüber E. Bamberger für sich in Anspruch nehmen.

*Dd.*

G. Marchetti. Osservazione sulla memoria del dott. Ed. Buchner „sull'acido 3-5-dicarbopirrazolico“<sup>3)</sup>. — Buchner (Ann. Chem. 273, 246) fand gelegentlich seiner Arbeit über die 3-5-Dicarbopyrazolsäure, daß die von Marchetti erhaltene Säure nicht die 3-5-Dicarbopyrazolsäure sein könne, weil Marchetti den Schmelzp. 180° angegeben und in dem Baryumsalz nur 1 Mol. Krystallwasser gefunden habe, während die 3-5-Pyrazoldicarbonsäure von Buchner und Papendiek bei 287 bis 290° schmilzt und ihr Baryumsalz 4 Mol. Krystallwasser hat. Verfasser bemerkt, daß die Angabe 180° auf einem Druckfehler beruhe, es müsse, wie aus anderen Stellen der Abhandlung ersichtlich, „280°“ heißen. Buchner hat seine Temperaturangabe corrigirt, daher der Unterschied zwischen „280°“ des Verfassers und „287 bis 290°“ Buchner's. Verfasser findet den corrigirten Schmelzpunkt jetzt bei 286°. Der Unterschied im Krystallwassergehalt des Baryumsalzes beruht auf Verschiedenheit in der Darstellung. Es ist also bewiesen, daß zwischen der von Buchner und Verfasser hergestellten Säure kein Unterschied ist.

*Bru.*

Philipp Schad. Synthese ringförmiger Verbindungen aus Benzolderivaten mit offenen Seitenketten<sup>4)</sup>. — I. Indazolderivate aus Isatin. Löst man Isatin in verdünnter Natronlauge, setzt Natriumnitrit hinzu, gießt die Mischung in überschüssige kalte Schwefelsäure, sättigt dann mit schwefliger Säure und fügt Zinnchlorür im Ueberschuß hinzu, so entsteht die *Indazolcarbonsäure*:



Rhombische Tafeln, Schmelzp. 258 bis 259° mit Zersetzung. Fast unlöslich in heißem Wasser, Benzol, Chloroform, Aether; leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig. *Ammoniumsalz*,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{CO}_2\text{NH}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , in Wasser schwer lösliche Nadeln. Giebt

<sup>1)</sup> Ber. 26 973. — <sup>2)</sup> Ber. 22, 568 u. 1353. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 567—569. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 216—219.

mit Kupfersalzen grüne, mit Silber-, Quecksilber- und Bleisalzen weisse Fällungen. Mit salpetriger Säure entsteht hier kein Nitroso-derivat, Essigsäureanhydrid erzeugt ein Acetylderivat. Zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und *Indazol*, welches den Oxydationsmitteln gegenüber sehr unbeständig ist. 1 Thl. Indazol mit 4 Thln. Jodmethyl im Rohr auf 100° vier Stunden lang erhitzt, giebt *n-Methylindazol*,  $C_8H_9N_2$ . Aus heissem Wasser Blätter, Schmelzp. 35°. — Das vom *n-Methylisatin* (Methylpseudoisatin) durch Behandlung mit Natriumnitrit erzeugte *Nitrosamin der o-Methylamidophenylglyoxylsäure*,  $C_9H_9N_2O_4$ , Nadeln, Schmelzp. 107°, liess sich nicht reduciren, die Versuche zur Darstellung eines *n-Methylisindazols* waren also erfolglos. — Ausgehend vom *p-Methylisatin* hat der Verfasser auf gleiche Weise *p-Methylindazolcarbonsäure*,  $C_8H_7N_2O_3$ , Nadeln, Schmelzp. 285 bis 286°, mit Zersetzung, und *p-Methylindazol*, Nadeln, Schmelzp. 115°, dargestellt.

v. N.

L. Bouveault. Ueber das sogenannte Hydrason des Cyanacetons<sup>1)</sup>. — Wie Verfasser früher<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, verwandelt sich das Product der Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Propionylpropionitril durch molekulare Umlagerung in ein Amidopyrazolderivat. Da das von P. S. Burns dargestellte angebliche Hydrason des Cyanacetons (aus Diacetonitril und Phenylhydrazin erhalten) keine Eigenschaft der gewöhnlichen Hydrazone besitzt, ebenso wie das Hydrason des Cyanacetophenons (aus Benzoacetodinitril und Phenylhydrazin), so wird vermuthet, dass bei diesen beiden Verbindungen die gleiche molekulare Umlagerung zu einem Amidopyrazolderivat stattgefunden hat. Hr.

J. D. Riedel. Salipyrin, Tolypyrin und Tolysal<sup>3)</sup>. — Eine Abhandlung polemischen Inhaltes, die sich gegen Lohmann und O. Liebreich wendet. Der Verfasser vertheidigt die Originalität seiner Salipyrindarstellungsmethode, verwahrt sich entschieden gegen die Behauptung, das Knorr'sche Antipyrinpatent umgangen zu haben, und hebt den therapeutischen Werth seiner Medicamente hervor. Die Darstellung des Salipyrins erfolgt in einer einzigen Operation durch Erhitzen molekularer Mengen Phenylhydrazin, Acetessigester und Salicylsäuremethylester mit wenig Jodwasserstoffsäure. Als Zwischenproduct entstehender Körper  $C_8H_{10}O_2$ , spaltet Alkohol ab und liefert Methylphenylpyrazolon, welches

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 375—377. — <sup>2)</sup> JB. f. 1890, S. 707. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 233; nach dem Ref. von Hefelmann.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.

durch die Methylgruppe des Salicylsäureesters methyliert und an die frei gewordene Salicylsäure gebunden das salicylsaure Antipyrin bildet. — Tolysal ist methyliertes Salipyrin. v. N.

Bernin. Butylhypnal<sup>1)</sup>. — Dem Chloralantipyrin (Hypnal) analoger und in ähnlicher Weise aus Antipyrin und Butylchloral dargestellter Körper. Es bildet farblose harte Krystalle, Schmelzp. 70°, von bitterem und fadem Geschmack, in den meisten Solventien leicht löslich. Mit Eisenchlorid färbt sich seine Lösung roth, mit Pikrinsäure entsteht ein aus rechteckigen Blättchen bestehender Niederschlag. Mit Alkalien zersetzt es sich zu Antipyrin, Alkaliformiat und Propylchloroform. v. N.

J. Pfleger und W. Krauth in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Pyrazolonderivaten<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 71 253 vom 22. März 1892. —  $\beta$ -Chlormilchsäure, deren Ester und Salze liefern, mit primären, oder symmetrischen secundären aromatischen Hydrazinen condensirt, *Pyrazolonderivate*. Das aus  $\beta$ -Chlormilchsäure und Phenylhydrazin erhaltene Pyrazolon löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, schmilzt gegen 155° und giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. Sd.

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon<sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 69 883 vom 9. Dec. 1892. — Erwärmt man Oxalessigäther mit Phenylhydrazin, so entsteht unter Wasserabspaltung und Ausscheidung von Alkohol der *Phenylpyrazoloncarbonsäureäther*, welcher durch Methylierung den bei 86° schmelzenden *Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureäther*,  $C_6H_5.CO_2C=CH.CO.N(C_6H_5).N(CH_3)$ , liefert. Letzterer ist in Wasser leicht löslich und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die durch Verseifen mit Natronlauge erhältliche *Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure* ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser oder heissem Alkohol leichter löslich und liefert beim Erhitzen auf 200°, oder durch Destillation im Vacuum, mit oder ohne Barythydrat, das *Phenylmethylpyrazolon*,  $CH:CH.CO.N(C_6H_5).N(CH_3)$ , welches bei 117° schmilzt, und dessen wässrige Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt, durch Ferrocyanwasserstoffsäure gefällt wird. Sd.

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 170, nach dem Ref. von Sachsse. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 1024. — <sup>3)</sup> Daselbst, Ref. 913.

Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis. Herstellung von isomeren Pyrazolonen und Homologen der Pyrazole und Pyrazoline aus Acetylderivaten der Phenylhydrazine<sup>1)</sup>. Franz. Pat. Nr. 228919 vom 25. März 1893. — Man erhitzt in Autoclaven während sechs Stunden Diacetylphenylhydrazin (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid. Nach dem Verjagen der Essigsäure löst man den Rückstand in Salzsäure von 21° Bé. und fällt fractionirt mit Wasser. Es scheiden sich zuerst Harze aus, später fällt ein weißer Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dieses *isomere Phenylmethylpyrazolon* bildet farblose, transparente, bei 193° schmelzende Krystalle, welche in heißem Alkohol wenig löslich sind. In salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, entsteht eine blauviolette Färbung. Mit Phenylhydrazin reagirt das Pyrazolon nicht. Destillirt man es mit Zinkstaub, so entsteht ein bei 143° schmelzendes *Pyrazolin*, welches durch Oxydationsmittel blau gefärbt wird. Auch die Behandlung mit Jodmethyl führt zu einem differenten Product. Erhitzt man unter sonst gleichen Umständen das Condensationsproduct von Acetylphenylhydrazin und Aceton mit Essigsäureanhydrid und destillirt den Rückstand nach dem Verjagen der Essigsäure, so geht unter 14 mm Druck bei 200 bis 210° ein Oel über. Man erhitzt dasselbe am Wasserbade mit Natron und rectificirt durch Destillation bei 290°. Dieses Pyrazolon ist identisch mit jenem von Knorr erhaltenen. Ersetzt man in dem Verfahren das Acetonhydrazon durch Aldehydhydrazon, so gewinnt man das bei 280° schmelzende *Methylphenylpyrazolon*. *Sd.*

Schwabacher. Verfahren zur Herstellung von Oxyderivaten des Pyrazols<sup>2)</sup>. Franz. Pat. Nr. 224461 vom 20. Sept. 1892. — Zur Gewinnung von *Phenylmethylpyrazolon* condensirt man Aldehydphenylhydrazon mit Glycolsäurediäthyläther oder Chloracetylchlorid bei 180 bis 200°. Oder man läßt bei mittlerer Temperatur Acetonphenylhydrazon auf Diäthylcarbonsäureester in Gegenwart von alkoholischer Natronlösung mehrere Tage einwirken, und condensirt dann mit einem geeigneten Mittel. *Sd.*

Curchod u. Matras. Verfahren zur Darstellung von Pyrazolonderivaten<sup>3)</sup>. Franz. Pat. Nr. 225197 vom 26. Oct. 1892. — Man erhitzt ein Gemenge von Phenylhydrazin und Acetylmalonsäureester, behandelt das Product mit Jodmethyl bei 100 bis 120°, verseift mit Aetznatron, zieht mit Chloroform aus und erhitzt den

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 276. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 145. — <sup>3)</sup> Daselbst. S. 147.

Chloroformrückstand zur Eliminirung der Carboxylgruppe. Das erhaltene *Dimethylphenylpyrazolon* wird in bekannter Weise gereinigt. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines chlorhaltigen Antipyrinabkömmlings<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 66 705 vom 11. Februar 1892. — Versetzt man eine auf unter 0° abgekühlte Lösung von Antipyrin in salzsäurehaltigem Wasser mit einer Chlorkalklösung, so entsteht ein weißer Niederschlag, der, aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt, einen bei 288° schmelzenden *Körper*  $C_{11}H_{12}N_2O_3Cl$ , liefert. Diese Substanz geht beim Schmelzen im Chlorstrom, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder mit Alkohol auf 150° in *Dichlormethylphenylpyrazolon* über. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Amidoantipyrin und Acetamidoantipyrin<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 71 261 vom 10. Dec. 1892. — Reducirt man Nitrosoantipyrin<sup>3)</sup> mit Zink und Essigsäure, so kann dem Reductionsgemisch das Amidoantipyrin durch seine Benzylidenverbindung entzogen werden. Das *Benzylidenamidoantipyrin*,  $(C_{11}H_{11}N_2O)N:CHC_6H_5$ , bildet gelbe, glänzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind und bei 173° schmelzen. Mittelst verdünnter Säuren läßt sich aus dieser Verbindung das freie *Amidoantipyrin* gewinnen, welches in schönen gelben, bei 109° schmelzenden Spießeln krystallisirt und sich nur mit 1 Mol. Säure zu Salzen verbindet. Das durch Acetylirung daraus gewonnene *Acetamidoantipyrin* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 197°. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Oxyäthylmethylphenylpyrazolon<sup>4)</sup>. D. R.-P. Nr. 66 610 vom 29. Jan. 1892. — Läßt man Aethylenchlorhydrin auf das Natriumsalz des Methylphenylpyrazolons einwirken, so entsteht das *Oxyäthylmethylphenylpyrazolon*,  $C_{12}H_{14}N_2O_2$ , welches aus Wasser in Nadeln mit einem Gehalt von 2 Mol. Krystallwasser erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt dieser Nadeln liegt bei 62 bis 63°; sie sind unlöslich in Natronlauge, dagegen leicht löslich in Säuren. Das Salicylat dieses Pyrazolons schmilzt bei 55 bis 56° und das Chloroplatinat bei 182 bis 183°. *Sd.*

Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. Herstellung von Aethoxyphenylmethylpyrazolon und von p-Aethoxy-1-phenyl-2-3-dimethyl-5-pyrazolon<sup>5)</sup>. Franz. Pat. Nr. 219 303 vom 17. August 1891. — p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure

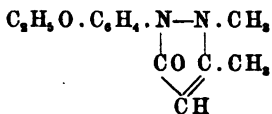
<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 300. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 1025. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, S. 878. — <sup>4)</sup> Ber. 26, Ref. 299. — <sup>5)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 115.

wird mit Methylalkohol und Jodmethyl erhitzt. Das Reactionsproduct wird nach dem Abdestilliren des Alkohols auf 165 bis 170° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erwärmt. Die Methylierung kann auch mittelst methylschwefelsauren Natriums vorgenommen werden. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 67 213 vom 16. Juni 1892. — Molekulare Mengen von p-Aethoxyphenylhydrazin und Crotonsäure werden im Oelbade auf 110 bis 130° ungefähr eine Stunde lang erhitzt, bis die Wasserentwicklung aufgehört hat. Mittelst Aether kann man der Schmelze das in Wasser, Ligroin und Aether leicht lösliche, bei 87 bis 88° schmelzende p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon,  $C_{12}H_{16}N_2O_3$ , entziehen, welches mit Eisenchlorid die Pyrazolblaureaction giebt. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von 1-p-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 68 159 vom 25. Mai 1892. — Nach dem Verfahren des Hauptpatentes<sup>3)</sup> wurde durch Einwirkung von p-Aethoxyphenylhydrazin auf Acetondicarbonsäure p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure dargestellt und diese durch Abspaltung von Kohlensäure (bei 164°) in p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon (Schmelzp. 147°) übergeführt, welches durch Methylierung das p-Aethoxyantipyrin liefert. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von p-Aethoxyantipyrin<sup>4)</sup>. D. R.-P. Nr. 68 240 vom 31. Mai 1892. — p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonsäure wird in üblicher Weise methyliert und das Reactionsproduct einige Zeit auf 165 bis 170° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Das gewonnene p-Aethoxyantipyrin,



schmilzt im reinen Zustande bei 89 bis 90° (aus Essigäther), ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. *Sd.*

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Dihydro-p-äthoxyantipyrin<sup>5)</sup>. D. R.-P. Nr. 68 713 vom 12. Nov. 1892. — p-Aethoxymethylphenylpyrazolidon wird der Einwirkung

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 419. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 561. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, S. 2088.

— <sup>4)</sup> Ber. 26, Ref. 561. — <sup>5)</sup> Daselbst, Ref. 628.



methylirender Agentien (wie Jodmethyl) unterworfen<sup>1)</sup>. Das erhaltene *Dihydro-p-äthoxyantipyrin* bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose Nadelchen oder Blättchen vom Schmelzp. 101°.

Sd.

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Dihydrodimethylphenylpyrazolon<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 66 612 vom 30. Jan. 1892. — Behandelt man Dihydromethylphenylpyrazolon des Patentes Nr. 62 006<sup>3)</sup> (aus Crotonsäure und Phenylhydrazin) mit Jodmethyl und Methylalkohol in Autoclaven längere Zeit bei höherer Temperatur, so erhält man das *Dihydrodimethylphenylpyrazolon*,  $C_{11}H_{14}N_2O$ . Es schmilzt bei 107 bis 108°.

Sd.

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon<sup>4)</sup>. D. R.-P. Nr. 69 930 vom 23. Nov. 1891. — Man erhitzt p-Methoxyphenylhydrazin in molekularer Menge mit Acetessigester. Das erhaltene *p-Methoxyphenylmethylpyrazolon*,  $CH_3O.C_6H_4N=N=C(CH_3).CH_2.CO$ , bildet, aus

Wasser umkrystallisirt, feine, farblose Nadelchen vom Schmelzp. 138°, die in Alkohol und Benzol leicht, in Wasser und Aether schwer löslich sind. Erhitzt man dieses Product mit Methyljodid und Methylalkohol in Autoclaven auf 100 bis 120°, so bildet sich das in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether und Benzin weniger leicht lösliche, bei 82° schmelzende *p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon*,  $CH_3O.C_6H_4.N.N(CH_3).C(CH_3):CH.CO$ ,

welches in concentrirter Lösung mit salpetriger Säure ein in grünen Kryställchen erhältliches, in Aether unlösliches *Nitroso-methoxyphenyldimethylpyrazolon* liefert. Das analog erhaltene *p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon* schmilzt bei 147°, das *p-Aethoxyphenyldimethylpyrazolon* bei 91°.

Sd.

Farbwerke Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Camphopyrazolon<sup>5)</sup>. D. R.-P. Nr. 65 259 vom 1. Sept. 1891. — Man erhitzt camphocarbonsaures Aethyl ( $C_{13}H_{20}O_3$ ) mit Phenylhydrazin mehrere Stunden auf 100°; es destillirt Aethylalkohol ab, während krystallinisches *Camphopyrazolon*,  $C_{17}H_{20}ON_2$ , zurückbleibt, welches nach dem Auswaschen mit Aether und Ligroin durch Umkrystallisiren aus Spiritus rein erhalten werden kann. Es schmilzt bei 132 bis 133°, ist in heißem Wasser schwer lös-

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 269; D. R.-P. Nr. 66 612 vom 30. Jan. 1892. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 299. — <sup>3)</sup> Ber. 24, Ref. 526. — <sup>4)</sup> Ber. 26, Ref. 913. — <sup>5)</sup> Dasselbst, Ref. 115.

lich, leichter löslich nach Zusatz von Salzsäure und leicht löslich in heißem Alkohol; in Aether löst es sich nicht auf. *Sd.*

F. von Meyenburg. Synthese von  $\alpha$ -Phenylindoxazen aus o-Amidobenzophenonoxim<sup>1)</sup>. — Das reine, hoch schmelzende o-Amidobenzophenonoxim (nicht aber das niedrig schmelzende) liefert beim Diazotiren in salzsaurer Lösung nach dem raschen Filtriren und Aufkochen das *Phenylindoxazen* vom Schmelzpt. 83 bis 84°<sup>2)</sup>. *Sd.*

### Imidazol.

Eugen Bamberger. Studien über Imidazole<sup>3)</sup>. Mit einigen kurzen Bemerkungen führt der Verfasser den Leser in seine eigenen und seiner Mitarbeiter, der Herren Lorenzen und Berlé, fünf folgenden Abhandlungen ein:

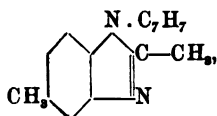
Eugen Bamberger und Jul. Lorenzen. Die Constitution, der Bildungsmodus und die Imidogruppe der Benzimidazole<sup>4)</sup>. (Erste Abhandlung.) — Das Wasserstoffatom der Imidgruppe der Benzimidazole läßt sich durch Metalle, wie Ag, Na, substituiren; trotz des ausgesprochenen Basencharakters sind mehrere Benzimidazole in Natronlauge löslich, und aus diesen Lösungen durch Kohlensäure fällbar, hierzu gehören:

- |  |  |
|--|--|
| 1. $C_6H_5 < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$    | 5. $CH_3[1]C_6H_4Cl < \begin{smallmatrix} [4]NH \\ [6]N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$   |
| 2. $CH_3[1]C_6H_4 < \begin{smallmatrix} [4]NH \\ [6]N \end{smallmatrix} \geq CH$ | 6. $CH_3[1]C_6H_4Cl_2 < \begin{smallmatrix} [4]NH \\ [6]N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$ |
| 3. $C_6H_5 < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq CH$              | 7. $CH_3[1]C_6H_5 < \begin{smallmatrix} [4]NH \\ [6]N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$     |
| 4. $C_6H_5 < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq C \cdot C_6H_5$  | 8. $CH_3[1]C_6H_4Br < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$         |

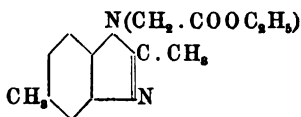
Auffallender Weise löst sich  $CH_3 \cdot C_6H_5 < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$  in Laugen nicht, während das Nitrobenzimidazol,  $NO_2 \cdot C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq CH$ , schon in Ammoniak und Soda löslich ist. Die erste Base bildet demnach ein Natriumsalz (weiße feine Nadelchen), welches analysirt wurde, es ist aber nur in absolut alkoholischer Lösung unter Anwendung von Natriumäthylat darstellbar und dissociirt bei Anwesenheit von Wasser. Von diesem m,  $\alpha$ -Dimethylbenzimidazol, wie auch von den unter 2., 3., 5. und 7. aufgeführten Basen wurden auch die

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1657—1658. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 1498; 26, 1250. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 273, 267—269. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 269—302.

Silbersalze dargestellt und analysirt. Sie entstehen als voluminöse, weiße Niederschläge, wenn man die alkoholischen Lösungen der Anhydrobasen erst mit Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzt; sie sind in organischen Solventien, in Wasser und Ammoniak nahezu unlöslich. Bezüglich der Frage nach dem Bildungsmodus der Benzimidazole gelangen die Verfasser, nach theilweiser Wiederholung der Versuche von Niementowski, zu denselben Resultaten, wie jener Forscher<sup>1)</sup>. Es gelang ihnen auch die directe Darstellung des  $m, \alpha, \beta$ -Trimethylbenzimidazols aus dem dimethylierten Amidin durch Methylierung mit Jodmethyl und Methylalkohol und nachherige Behandlung des Basengemenges mit Ammoniak und Silbernitrat. Bei dieser Gelegenheit corrigirt Bamberger im Namen Niementowski's eine Angabe dieses Forschers über das Jodhydrat des Methyläthyldiamidotoluol-jodmethylats<sup>2)</sup>, welches als identisch mit dem Jodmethylat erkannt wurde. —  $\alpha, m$ -Dimethyl- $\beta$ -Benzylbenzimidazol,



wurde dargestellt aus der Dimethylbase in absolut alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natrium durch Einwirkung von Benzylchlorid. Die Base behält hartnäckig den öligen Zustand, und nur aus wiederholt umkrystallisirtem Chlorhydrate gelang es, durch Ammoniak die Base krystallinisch auszufällen. Diamantglänzende, flache Nadeln, Schmelzp. 144°, auch Tafeln von rhombischem Habitus. In Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser, Aether und Ligroin schwer löslich. Giebt kein Silbersalz. *Chloroplatinat*,  $(C_{18}H_{18}N_2.HCl)_2PtCl_4$ , Tafeln, in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. — Aehnlich dargestellter  $\alpha, m$ -Dimethylbenzimidazol- $\beta$ -glycinäthyläther,



bildet Nadeln vom Schmelzp. 130,5°; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Versuche mit  $\alpha$ -Brompropionsäure und Chlorkohlensäureäther gaben negative Resultate. — Durch acht-

<sup>1)</sup> Ber. 20, 1874. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 882.

stündiges Erhitzen von 2 g Amidinsilber und 0,8 g Acetylchlorid bei Gegenwart von 10 ccm Benzol im Rohre bei 100°, wurde nach Abfiltriren von Chlorsilber, Verdunsten des Lösungsmittels, ein Rückstand von *m*,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Acetylbenzimidazol erhalten, der aus Benzol-Alkohol in Nadeln, Schmelzp. 241 bis 242°, krystallisiert. Durch Kochen mit Wasser wird es verseift. *Chlorplatinat*,  $(C_{11}H_{12}N_2O, HCl)_2PtCl_4$ , goldgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln; leicht verseifbar. — Durch Einwirkung gesättigter Chlorkalklösung auf abgekühlte, verdünnte, essigsäure, wässrige Lösung des Amidins entsteht in Nadeln, Schmelzp. 92°, krystallisirendes

$\alpha$ , *m*-Dimethyl- $\beta$ -Chlorbenzimidazol,  $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} NCl \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$ . Es

ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Benzol, schwer löslich in Ligroin. In der warmen, alkoholischen Lösung erzeugt Anilin eine rothe, auf Zusatz von etwas Salzsäure in Blauviolett umschlagende Färbung; Hydrochinon wird zu Chinhydron oxydirt. In feuchtem Zustande, beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, beim Uebergießen mit Salzsäure zersetzt sich das Chlorimid unter Rückbildung des ursprünglichen Amidins, eine Reaction, die immer von einem Umlagerungsproceß begleitet wird, als dessen Resultat das *einfach*

*gechlorte*  $\alpha$ , *m*-Dimethylbenzimidazol,  $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$ ,

auftritt. Dieses letztere wird fast zum ausschließlichen Product, wenn man das Chlorimid mit trockenem Benzol kocht. Das ausgeschiedene Rohproduct wird zweckmäfsig durch Ueberführen in das *Chlorhydrat*,  $C_9H_9N_2Cl \cdot HCl$ , Nadeln, gereinigt. Die freie Base bildet diamantglänzende Nadeln, Schmelzp. 223°, die in kaltem Wasser wenig, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether, Benzol und Ligroin löslich sind. *Chlorplatinat*,  $(C_9H_9N_2Cl \cdot HCl)_2PtCl_4$ , in Wasser schwer lösliche, goldgelbe Nadeln. Pikrat und Ferrocyanat sind in Wasser schwer löslich, krystallisiren in Büscheln, das Nitrat in Prismen, ausgezeichnet durch die Schwerlöslichkeit in kaltem, salpetersäurehaltigem Wasser. — Behandelt man dieses monochlorirte Amidin in gleicher Weise wie die chlorfreie Base mit Chlorkalk, so ent-

steht das *Chlorimid*,  $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot \begin{smallmatrix} NCl \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$ , gelbliche Nadeln.

von unscharfem Schmelzp. circa 103 bis 105°. Löslichkeit und Verhalten des vorigen Chlorimids. *Zweifach gechlortes*  $\alpha$ , *m*-Di-

*methylbenzimidazol*,  $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl_2 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3$ ; die Umlagerung

vollzieht sich langsamer und ist weniger glatt als bei der Monochlorbase: neben dem zweifach gechlorten entsteht sowohl einfach als dreifach gechlortes Amidin. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol und Wasser konnte die einfach gechlorte Base entfernt werden, das übrig bleibende, höher schmelzende Product wurde in wenig Essigsäure gelöst und mit viel heißem Wasser versetzt; dadurch wurde die Trichlorbase ausgefällt, während die Trichlorbase in den Filtraten verblieb und daraus durch Soda ausgeschieden wurde. Schmelzp. 238°; in Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol, Ligroin und Wasser sehr schwer löslich. —

Das Chlorimid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{HCl}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NCl} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \geq \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , gelbe Krystallflocken,

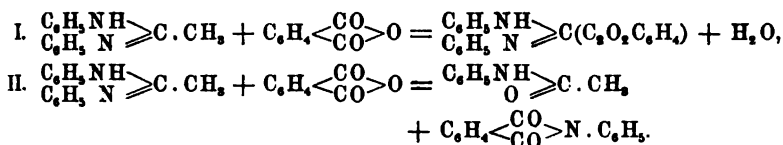
Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 120°. Die Umlagerung durch kochendes Benzol unter Zusatz von etwas Alkohol ist auch hier wenig glatt und erfordert längere Zeit (z. B. 16 Stunden). Reines,

*dreifach gechlortes  $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_3 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \geq \text{C}$

$\cdot \text{CH}_3$ , wurde durch Zersetzung des Chlorhydrates des Basengemenges mit Wasser erhalten. Prismen, Schmelzp. 304 bis 306°; in Wasser fast gar nicht, in Alkohol, Benzol, Ligroin und Aether schwer löslich. Derselbe Körper entsteht auch und zwar viel einfacher durch erschöpfendes Behandeln des Dimethylbenzimidazols in siedender, salzsaurer Lösung mit Chlorkalk. Auf 5 g der Base müssen 600 bis 700 ccm Chlorkalklösung verwendet werden. *Hydrochlorat*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{HCl}$ , diamantglänzende, dünne Tafeln. *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}_3 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , schwertartige Nadeln. Das Nitrat bildet dicke Krystalle, Sulfat feine Nadeln. Alle diese Salze erleiden durch Wasser Dissociation unter Ausscheidung der gelatinösen, klaren Masse der freien Base, welche beim Sulfat freiwillig, beim Chlorhydrat und Nitrat durch Erwärmen in die krystallinische, aus glitzernden Prismen bestehende Form übergeht. — Chlorkalklösung verwandelt die Base in das Chlorimid,

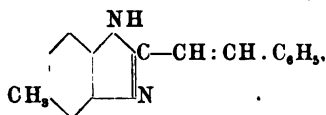
$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_3 < \begin{smallmatrix} \text{NCl} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \geq \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , feines, bei 310° noch nicht schmel-

zendes Krystallpulver, welches nur der Rückverwandlung in das Trichloramidin fähig ist. Ueber die Einführung von Brom und Jod in die Benzimidazole enthält Näheres die Dissertation von J. Lorenzen. — In einem Anhang über Amidine theilen die Verfasser mit, daß diese Körper, z. B. Aethenylidiphenylamidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , ebenfalls Silbersalze bilden. Sie reagieren auch mit Phtalsäureanhydrid und zwar zugleich nach zweierlei Richtung:



Die Reaction vollzieht sich beim Erhitzen der Bestandtheile auf 135 bis 145°. Der erste Körper, ein gelber Farbstoff, gehört zur Gruppe der Phtalone; es gelang nicht, ihn frei vom Phtalanil zu bekommen. Das Methenylidiphenylamidin lieferte keine Spur eines gelben Farbstoffes, sondern nur Phtalanil und Formanilid. v. N.

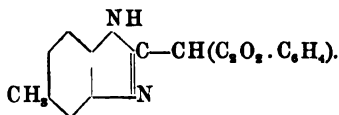
E. Bamberger und B. Berlé. Die  $\alpha$ -ständige Methylgruppe der Benzimidazole und das Verhalten der letzteren bei der Oxydation<sup>1)</sup>. (Zweite Abhandlung.) — In dieser Mittheilung dargelegtes experimentelles Material beweist die Analogie zwischen den Anhydro- und den Chinolinbasen, im Speciellen zwischen dem als Beispiel gewählten  $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol und m-Methylchinaldin. Nach Ansicht von Bamberger erklärt sich dieser Parallelismus durch die nämliche Anordnung der sogenannten inneren Valenzen in fünfgliedrigeren wie auch in sechsgliedrigen Ringsystemen<sup>2)</sup>. — Gleiche Gewichtstheile m,  $\alpha$ -Dimethylbenzimidazol und Benzaldehyd wurden zwei Stunden auf 200° erhitzt und das gallertartige noch heisse Reactionsproduct in Salzsäure gelöst. Nach Abtreiben des überschüssigen Aldehyds zurückbleibendes *Chlorhydrat des m-Methyl- $\alpha$ -Benzylidenmethylbenzimidazol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$  (aus Alkohol verfilzte Nadeln, Schmelzp. 283 bis 284°), wurde in Alkohol gelöst und in ein großes Volumen ammoniakhaltiges Wasser eingegossen, wodurch die freie *Base*,



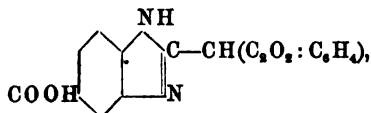
in farblosen Flocken ausfällt. Die Base enthält  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser, erweicht bei 100°, schmilzt bei ca. 120°; sie ist in Wasser und Ligroin nahezu unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich. Ihr *Chloroplatinat*,  $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4 \cdot 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bildet ein gelbes, in Wasser und Alkohol nur spurenweise lösliches Krystallpulver. Die Base addirt in Chloroformlösung 1 Mol. Brom unter Bildung gelbgefärbter Nadeln des Dibromids; sie sind in Sprit ziemlich leicht, in Aether, Benzol und Ligroin kaum löslich. Beim Erhitzen findet allmählich Zersetzung

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 303—342. — <sup>2)</sup> Man vgl. darüber: Ber. 24, 1758.

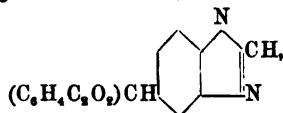
statt. — Durch Erhitzen von 4 g Anhydrobase mit 6 g Phtalsäureanhydrid im Oelbade auf 200° wurde das *Phtalon des  $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazols* dargestellt:



Die Schmelze wurde mit 30 proc. Essigsäure extrahirt und der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt. Gelbe, rechteckige, mikroskopische Plättchen, die noch nicht bei 330° schmelzen. Sublimirbar. In meisten Solventien kaum löslich, brauchbare Lösungsmittel sind Nitrobenzol und Eisessig. Mit alkalischen Laugen entstehen rothe Salze. In concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe ohne Veränderung löslich. — Ganz analoge Eigenschaften besitzt das *Phtalon des  $\alpha$ -Methyl-m-Carboxylbenzimidazols*,

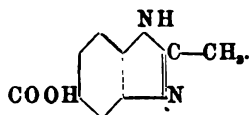


welches aus der entsprechenden Säure und viel überschüssigem Phtalsäureanhydrids beim Erhitzen auf 280 bis 300° entsteht. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit bordeauxrother Farbe. — Etwas abweichendes Verhalten gegenüber Solventien zeigt das *Phtalon des m-Methylbenzimidazols*,

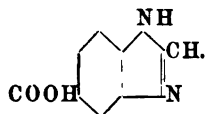


welches aus der vom m-Toluyldiamin und Ameisensäure derivirenden, bei 114° schmelzenden Anhydrobase und Phtalsäureanhydrid bei 200° entsteht. Die grüne Schmelze wurde mit Ammoniak extrahirt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Die anscheinend gelben Flocken des Farbstoffes sind in trockenem Zustande zeisiggrün gefärbt und schmelzen nach vorherigem Sintern bei 223 bis 225°. In Alkohol, Benzol und Nitrobenzol leicht, in Chloroform und besonders in Eisessig sehr leicht löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich, Aether nimmt Spuren auf. In concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe löslich. Mit kochender Natronlauge Rothfärbung in Folge von Salzbildung. — Suspendirt man 5 g  $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol in ca. 1 Liter kochendem Wasser und fügt allmählich die 3 1/2 fache

Menge Permanganat als 4 proc. Lösung hinzu, so entsteht nach Zusatz von Essigsäure zu den klaren, heißen Filtraten vom Braunsteinniederschlag, die Ausscheidung wolliger Nadeln der  $\alpha$ -Methyl-m-Benzimidazolcarbonsäure,



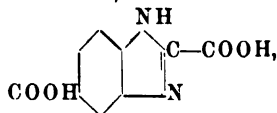
(Die letzten Mutterlaugen enthalten neben Oxalsäure Spuren der  $\alpha$ , m-Benzimidazoldicarbonsäure.) Die Säure schmilzt unter Zersetzung bei 305°. In gebräuchlichen Solventien, abgesehen von Eisessig und siedendem Wasser, unlöslich. Die basischen Eigenschaften sind mehr ausgeprägt als die sauren. Durch trockene Destillation mit der sechsfachen Menge Natronkalk geht die Säure in  $\alpha$ -Methylbenzimidazol, Schmelzp. 169,5°, über. *Silbersalz*,  $C_8H_7N_3 \cdot COOAg$ , voluminöser, in Ammoniak löslicher Niederschlag. Das *Bleisalz* ist ein weißer, das *Kupfersalz* ein himmelblauer, krystallinischer Niederschlag, beide sind in Essigsäure löslich, letzteres in Wasser unlöslich. *Baryum- und Alkalisalze* sind leicht löslich und werden durch Essigsäure, das Baryumsalz sogar durch Kohlensäure zersetzt. Das *Nitrat*,  $C_8H_7N_3O_2 \cdot HNO_3$ , bildet nadlige Krystallflocken, die unter Gasentwicklung zwischen 220 und 230° sich zersetzen. In kaltem Wasser schwer löslich. *Chlorhydrat*,  $C_8H_7N_3O_2 \cdot HCl$ , wollige, sehr leicht lösliche Nadeln, Schmelzp. 317 bis 318°. *Platinsalz*,  $(C_8H_7N_3O_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ , orangefarbige, diamantglänzende Prismen mit pyramidalen Endflächen, in kaltem Wasser schwer löslich. Das *Sulfat* ist in Wasser leicht löslich. — Durch vorsichtige Oxydation von m-Methylbenzimidazol mit Permanganat entsteht m-Benzimidazolcarbonsäure,



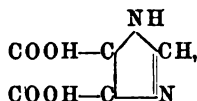
Mikroskopische kurze Prismen, die noch nicht bei 320° schmelzen. Löslich in Eisessig, Alkohol und siedendem Wasser, sonst unlöslich. Die Eigenschaften der Salze entsprechen denjenigen der vorhergehenden Säure. — Eine mit der ersten der beschriebenen isomere Säure, nämlich m-Methyl- $\alpha$ -Benzimidazolcarbonsäure, entsteht auf einem Umwege aus dem  $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol, und zwar durch Oxydation des m-Methyl- $\alpha$ -Benzylidenmethylbenzimidazols. Um das Benzylidenderivat fein zu vertheilen, wurde es in



Eisessig gelöst und in viel Wasser gegossen. Auf Zusatz von Soda scheidet es sich in äußerst voluminösen Flocken aus, welche nach Auswaschen, in Wasser suspendirt, zur Oxydation gelangten. 10 g der Base in  $2\frac{1}{2}$  Liter Wasser wurden mit etwas Soda und langsam unter Wasserkühlung mit 13,5 g 1 proc. Permanganatlösung versetzt. Nach 25 Stunden wurde das unverbrauchte Permanganat durch Alkohol zerstört und nach Abfiltriren vom Superoxyd mit Essigsäure angesäuert und durch Eindampfen concentrirt. Die Ausscheidung der Säure wurde von etwas Benzoëssäure durch Extraction mit kaltem Chloroform befreit und schliesslich aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Nadeln, Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen  $157,5^{\circ}$ , bei sehr langsamem Erhitzen  $143^{\circ}$ . In meisten Solventien sehr schwer löslich. Schwache Base, der saure Charakter ist mehr ausgeprägt. Das Chlorhydrat dissociirt durch wiederholtes Eindampfen in wässriger Lösung und das Platinsalz konnte auf übliche Weise nicht dargestellt werden. Das schwer lösliche *Silbersalz*,  $C_7H_7AgN_2O_2$ , bildet weisse Flocken; Baryum-, Blei- und Calciumsalz, weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge; Kupfersalz, blaugrüner, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag; Quecksilberoxydsalz, weisse, auch in siedendem Wasser kaum lösliche Fällung. Mit Eisenvitriol giebt die Säure in wässriger Lösung strohgelbe Färbung (Analogie mit den  $\alpha$ -Carbonsäuren der Pyridin- und Chinolinreihe). Die Säure zerfällt beim Erhitzen für sich auf  $140$  bis  $160^{\circ}$ , oder in kochendem Eisessig sehr schnell und leicht in Kohlensäure und das bei  $114^{\circ}$  schmelzende m-Methylbenzimidazol. — Oxydirt man 3 g  $\alpha$ -Methyl-m-Benzimidazolcarbonsäure in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser mit 400 cem 4 proc. Permanganatlösung bei  $100^{\circ}$ , so entsteht  $\alpha$ , m-Benzimidazoldicarbonsäure,



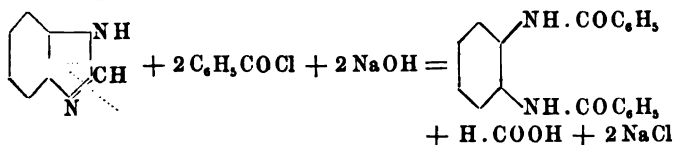
welche jedoch in reinem (von der Monocarbonsäure freiem) Zustande darzustellen, den Verfassern nicht gelang. Weisse, voluminöse Krystallflocken, unlöslich in meisten organischen Solventien, schwer löslich in Wasser. Schmelzp.  $320^{\circ}$ . Charakteristisch für Dicarbonsäure sind in Wasser schwer lösliches, weisses *Chlorhydrat* und blaugrünes *Kupfersalz*, welches selbst in kochender Essigsäure unlöslich ist. In heissem Wasser leicht lösliches *Chloroplatinat*,  $[C_7H_4N_2(COOH)_2HCl]_2PtCl_4$ , krystallisirt in röthlich-gelben Nadeln. —  $\alpha'$ ,  $\beta'$ -Imidazoldicarbonsäure,



entsteht in einer Ausbeute von 1 Proc. bei der Oxydation des Benzimidazols,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ , mit Permanganat. Sie erwies sich mit der von Maquenne<sup>1)</sup> aus Dioxyweinsäure, Formaldehyd und Ammoniak dargestellten Säure, Glyoxalindicarbonsäure, identisch und spaltete wie jene beim Erhitzen Kohlensäure unter Bildung von Glyoxalin,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$ . — In der Absicht, ein leichter oxydirbares Amidobenzimidazol zur Darstellung der Glyoxalindicarbonsäure zu verwenden, wurde Benzimidazol (5 g) mit 20 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,41) und 20 ccm concentrirter Schwefelsäure nitriert. Das Nitrat der Nitrobase, fleischfarbige Nadeln, Schmelzp. 210 bis 215°, gab vorsichtig mit Ammoniak zersetzt das freie *Nitrobenzimidazol*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{smallmatrix}$ , Nadeln, Schmelzp. 203°.

Leicht löslich in Alkohol, äußerst schwer in kaltem Wasser, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. Es löst sich sowohl in sauren, wie auch in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Die daraus durch Zinn und Salzsäure dargestellte Amidobase wurde nicht in reinem Zustande isolirt, sondern gelangte direct zur Oxydation, wobei jedoch Glyoxalindicarbonsäure in ebenso schlechter Ausbeute, wie aus Benzimidazol selbst entstand. v. N.

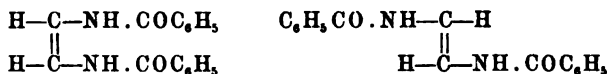
E. Bamberger und B. Berlé. Aufspaltung des Imidazolringes<sup>2)</sup>. (Dritte Abhandlung.) — Bei den Versuchen der Einführung von Säureradicalen in das Molekül der Imidazole nach dem Verfahren von Schotten und Baumann wurde die sehr interessante Reaction der Aufspaltung des Imidazolringes im Sinne der Gleichung:



beobachtet. Zur Durchführung der Reaction löst man das Benzimidazol in verdünnter Natronlauge und fügt unter Eiskühlung so lange Benzoylchlorid hinzu, als noch die Abscheidung einer halbfesten, bald krystallinisch erstarrenden Masse erfolgt. Nach Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol erhält

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. [6] 24. 525. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 273, 342–363.

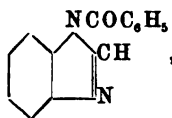
man Nadeln, Schmelzp.  $301^{\circ}$ , des schon bekannten *o*-Dibenzoylphenylendiamins. Dasselbe geht durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in Benzoëssäure und  $\alpha$ -Phenylbenzimidazol, Schmelzp.  $282^{\circ}$ , über. Das Chloroplatinat dieser Base bildet gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche über Schwefelsäure oder bei  $120^{\circ}$  getrocknet 3 Mol. Wasser enthalten,  $(C_{13}H_{11}N_2Cl)_2PtCl_4 + 3H_2O$ , von welchen bei  $150^{\circ}$  nur zwei entweichen. Hübner's abweichende Angaben <sup>1)</sup> beziehen sich wahrscheinlich auf ein bei  $150^{\circ}$  getrocknetes Salz. — Analoge Spaltung des Imidazolrings wurde auch am  $\alpha$ -Methylbenzimidazol beobachtet. Leicht erfolgt dieselbe am isomeren *m*-Methylbenzimidazol, welches dabei *m*-*p*-Dibenzoyltoluylendiamin, Schmelzp.  $258$  bis  $259^{\circ}$ , lieferte. Mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure zwei Stunden lang auf  $180$  bis  $200^{\circ}$  erhitzt, spaltet jener Körper Benzoëssäure ab und gab als Hauptproduct  $\alpha$ -Phenyl-*m*-Methylbenzimidazol, Schmelzp.  $238$  bis  $239^{\circ}$ , während die Verseifung zu *m*-*p*-Toluylendiamin nur spurenweise stattfindet. — Durch Behandlung des Nitrobenzimidazols, Schmelzp.  $203^{\circ}$ , mit Schotten'schem Gemisch entstand ein neuer Körper, das *Nitro-o-Dibenzoylphenylendiamin*,  $C_{20}H_{15}O_2 \cdot NO_2$ . Nadeln, Schmelzp.  $235$  bis  $236^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzoëssäureester, beträchtlich in Benzol, sehr schwer oder gar nicht in Aether, Wasser und Ligroin. Mit Alkalilaugen bildet es gelbrothe unbeständige Salze. — Das Glyoxalin lieferte bei der Spaltung als Hauptproduct ein  $\alpha$ -Dibenzoyldiamidoäthylen, und in seinen alkoholischen Mutterlaugen fanden sich sehr geringe Mengen (kaum  $0,005$  Proc. vom angewandten Glyoxalin) eines stereoisomeren  $\beta$ -Körpers. Beide Substanzen stehen zu einander im Verhältniß der Malein- und Fumarsäure:



Der  $\alpha$ -Körper bildet monokline Krystalle, an welchen K. Haus-hoffer  $a:b:c = 0,5215:1:?$ ,  $\beta = 83^{\circ}41'$  beobachtete. Schmelzp.  $202$  bis  $203^{\circ}$ . In meisten organischen Solventien leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin und Aether, welche ebenso wie Wasser nichts aufnehmen. Löslich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, daraus durch Wasser unverändert fällbar. In eisessig-saurer Lösung erleidet der Körper bei Wasserbadtemperatur Um-lagerung in das  $\beta$ -Dibenzoyldiamidoäthylen. Die Umwandlung ist

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 208, 306.

nicht quantitativ, durch fortgesetztes Erwärmen und Abkühlen konnten aber bis 25 Proc. an  $\beta$ -Körper isolirt werden. Dieses Stereoisomere bildet seideglänzende, wollige Nadeln, die bei 280 bis 290° sich zersetzen. Es ist in concentrirter Salzsäure und in organischen Solventien schwerer löslich als die  $\alpha$ -Modification. Das geeignetste Lösungsmittel ist Eisessig, dann Nitrobenzol und Benzoësäureester. Aus phenolischer Lösung kann es im Gegensatz zum  $\alpha$ -Körper durch Zusatz von Aether gefällt werden. Beide Körper erleiden weitergehende Zersetzung durch kochenden Eisessig, widerstehen in Chloroformlösung, der  $\alpha$ -Körper giebt nach 30 Minuten in kochendem Phenol sehr geringe Mengen des  $\beta$ -Productes; beide Körper ertragen ohne Veränderung fünf Minuten langes Kochen mit alkoholischem Kali. Für beide Substanzen wurde von Beckmann das gleiche Molekulargewicht ermittelt und schließlicb stellten die Verfasser fest, daß das dritte Kohlenstoffatom des Glyoxalins bei der Spaltung als Ameisensäure weggeht. — Um sich über den Vorgang der Spaltung der Imidazole zu instruiren, haben die Verfasser das Benzimidazol benzoylirt und das neue Acylderivat näher untersucht. 2 Thle. Benzimidazol wurden mit 3 Thln. Benzoylchlorid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das Product wurde mit kaltem Ligroin behandelt, in absolutem Alkohol gelöst und zur Alkalität mit Ammoniak versetzt. Es fallen Salmiak und geringe Mengen des Dibenzoylphenylendiamins nieder. Aus dem Filtrate wurde  $\beta$ -Benzoylbenzimidazol,



als feiner Niederschlag ausgefällt, welcher nach Auswaschen mit verdünnter Essigsäure und Umkrystallisiren aus Ligroin in tafelförmigen Krystallen, Schmelzp. 91 bis 92°, sich ausscheidet. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, in kaltem Ligroin sehr wenig, in Wasser fast unlöslich. Durch kochendes Wasser wird es zu benzoësaurem Benzimidazol verseift. Durch verdünnte Mineralsäuren erfolgt die Verseifung schon nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur. Aehnlich verhält sich das Benzoylderivat gegenüber 10 proc. Kalilauge, wobei jedoch noch ein nicht näher erforschter, bei 134 bis 135° schmelzender Körper entsteht. Auch durch Silbernitrat wird die Verseifung momentan verursacht, hier unter Abscheidung des schwer löslichen Silbersalzes des Benzimidazols.

v. N.

E. Bamberger und B. Berlé. Producte der Addition von Chloral an Chinolinbasen und Benzimidazole <sup>1)</sup>. (Vierte Abhandlung.) — Nach Beobachtungen von v. Miller und Spady und von Einhorn zeichnen sich die  $\alpha$ -methylieren Chinolinbasen durch Condensationsf higkeit mit Chloral aus. Dieser Reaction geht voraus die Bildung von Additionsproducten, was beim  $\alpha$ -Picolin und Chloral schon von Einhorn beobachtet worden ist <sup>2)</sup>. Die Verfasser finden nun, daß nicht nur  $\alpha$ -methylierte, sondern auch viele andere Chinolinderivate und mit ihnen analoge Imidazole dieselbe Additionsfähigkeit gegenüber Chloral zeigen. — 3 g p-Toluchinolin, mit 20 g Chloral versetzt, bilden unter starker Selbsterwärmung eine Krystallmasse, welche aus Ligroin in Prismen, Schmelzp. 79°, anschiefst. Der Körper hat die Zusammensetzung  $C_9H_8(CH_3)N + CCl_3COH + H_2O$ , löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und Ligroin. Durch kochendes Wasser oder kohlen-saures Kali erleidet er Spaltung in Componenten. de Gruyter's aus p-Toluchinolin, Chloral und Chlorzink dargestellte, bei 229° schmelzende Verbindung erwies sich als ein Chlorzinkadditionsproduct,  $(C_{10}H_9N)_2ZnCl_2$ . — Analog dargestelltes Chinolinchloral bildet Prismen vom Schmelzp. 63 bis 65°, deren Löslichkeitsverhältnisse und Verhalten den vorhergehenden gleichen. — Durch halbstündiges Erwärmen auf 100° in zugeschmolzenen Reagensr hren von je 2 g  $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol und 8 g Chloral und Krystallisation aus Benzol wurde der Körper  $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq C \cdot CH_3 + CCl_3COH + (2 \text{ oder } 1\frac{1}{2} \text{ Mol.})$  Wasser, dargestellt. Nadeln, sintern bei 110° zusammen, dann verflüssigen und zersetzen sie sich allmählich. Löslichkeit wie bei den Chinolinadditionsproducten. Zerfall in Componenten wird durch Laugen, Sodalösung, kochendes Wasser, Mineralsäuren momentan bewirkt. Durch Einwirkung von 1 Mol. Brom in gekühlter Chloroformlösung wurde das Bromhydrat des von Niementowski beschriebenen <sup>3)</sup> Monobromdimethylbenzimidazols, Schmelzp. 214 bis 215°, dargestellt. Aus Imidazol und Chloral ein Condensationsproduct herzustellen, gelang den Verfassern nicht. — Aus Benzimidazol und Chloral dargestelltes Additionsproduct,  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH \\ N \end{smallmatrix} \geq CH + CCl_3COH + H_2O$ , bildete körnige Krystallmassen, die bei 120° zusammensintern und bei 131° schmelzen. Sonst gleicht es seinem Homologen. Beim Versuche,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 364—373. — <sup>2)</sup> Dasselbst 265, 209. — <sup>3)</sup> Ber. 25, 864.

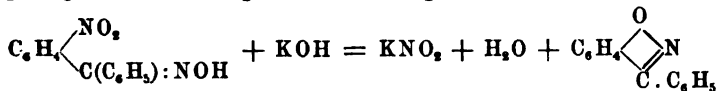
das Rohproduct aus Benzol umzukrystallisiren, wurden rechtwinkelige Platten, Schmelzp. 75 bis 81°, erhalten — wahrscheinlich ein Benzoladditionsproduct. v. N.

E. Bamberger. Zur Constitution fünfgliedriger Ringssysteme<sup>1)</sup>. (Fünfte Abhandlung.) — Der Verfasser vertheidigt seine Theorie der hexacentrischen Systeme<sup>2)</sup> gegen die Einwürfe von Ciamician<sup>3)</sup> und Hinsberg<sup>4)</sup>. v. N.

Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. Verfahren zur Herstellung einer neuen Diamidobase und deren Benutzung zur Gewinnung von Farbstoffen<sup>5)</sup>. Franz. Pat. Nr. 229 208 vom 7. April 1893. — p-Nitrobenzanilid wird in concentrirter Schwefelsäure mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure nitriert, wobei sich ein *Trinitrobenzanilid* bildet, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, in Eisessig und Essigäther löslich ist. Mit Eisen und Salzsäure reducirt, entsteht daraus ein *Triamidobenzanilid*, welches sich aus Wasser umkrystallisiren läßt. Dessen Salze sind in Wasser gut löslich. Erhitzt man es auf 250°, so bildet sich unter Wasseraustritt das p-Diaminophenylbenzimidazol, welches über 250° schmilzt, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol aber löslich ist. Diese Base läßt sich diazotiren und liefert dann mit Azofarbstoffcomponenten vereinigt sehr echte Azofarbstoffe. Sd.

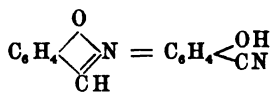
### Indoxazengruppe.

Victor Meyer. Ueber die Indoxazengruppe [nach Versuchen von O. List, J. Marcusson und W. A. Böne]<sup>6)</sup>. — I. *Indoxazenbildung aus Nitrokörpern*. In gleicher Weise wie das Halogen der orthosubstituirtten Benzophenonoxime mit größter Leichtigkeit durch Alkali als Halogenwasserstoff abgespalten wird unter Bildung von Phenylindoxazen, entsteht auch aus dem o-Nitrobenzophenonoxim durch Einwirkung von Alkali unter Abspaltung von salpetriger Säure mit größter Leichtigkeit Indoxazen:

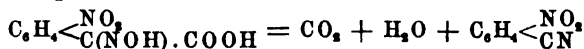


<sup>1)</sup> Ann. Chem. 273, 373—379. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 1758. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 2122. — <sup>4)</sup> Ber. 25, 502. — <sup>5)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 316. — <sup>6)</sup> Ber. 26, 1250—1257.

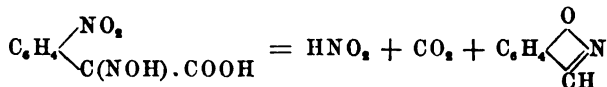
Aus dem von Geygi<sup>1)</sup> dargestellten *o*-Nitrobenzophenon wurde das *Oxim* durch zweitägiges Erhitzen in der Bombe auf 125° mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol erhalten. Durch Lösen des Oxims in Natronlauge wurde dasselbe von unverändertem Keton getrennt. Es bildet weisse Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und spaltet sich mit concentrirter Salzsäure im Rohre bei 130° in Keton und Hydroxylamin. Beim Kochen des Oxims (1 Mol.) mit Natron (4 Mol.), im fünffachen Gewicht Wassers gelöst, scheidet sich ein rothes Oel ab, welches bald erstarrt und aus Alkohol schöne Krystalle von reinem *Phenylindoxazen* liefert. II. *Versuche, aus orthosubstituirten Benzoylameisensäuren Indoxazencarbonsäure zu erhalten.* Russanow<sup>2)</sup> hatte aus dem Oxim der *o*-Brombenzoylameisensäure durch Einwirkung von Alkali statt der erwarteten Indoxazencarbonsäure nur Salicylsäure erhalten. Es war zu vermuthen, daß das im phenylirten Zustande so außerordentlich beständige Indoxazen als solches nicht beständig sei, sondern sich in alkalischen Flüssigkeiten sogleich in das Nitril der Salicylsäure umlagere:



Diese Vermuthung wurde durch das Verhalten des *Oxims* der *o*-Nitrobenzoylameisensäure bestätigt. Dieses Oxim wurde dargestellt durch zweitägiges Stehenlassen einer wässrigen Lösung der *o*-Nitrophenylglyoxylsäure mit salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) und Kali (6 Mol.). Das beim Ansäuern ausfallende Oel erstarrte schnell und liefs sich aus warmem Wasser umkrystallisiren. Die Krystalle waren schwach braun gefärbt. Durch längeres Kochen mit Wasser verwandelt sich das Oxim glatt in *o*-Nitrobenzonitril vom Schmelzp. 109°:



Beim Kochen mit Alkali ging das Oxim glatt in *Salicylsäure*, beim Kochen mit Sodalösung in das *Salicylsäurenitril* über:

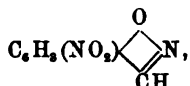


(unbeständig, siehe oben).

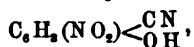
Die Indoxazenreaction tritt überhaupt nur ein, wenn das orthosubstituirte Benzoyl mit einem negativen Radicale in Verbindung

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, S. 1642. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 3297.

steht. Um, wenn dies überhaupt möglich, zu einem phenylfreien Indoxazen zu gelangen, wurde statt des o-Chlorbenzaldehyds selbst dessen Nitroderivat angewandt und dies in Oxim verwandelt. Die Darstellung des o-Chlorbenzaldehyds, seines Nitroderivates und dessen Oxims wurde nach den Angaben von Erdmann<sup>1)</sup> bewerkstelligt. Das Oxim des o-Chlornitrobenzaldehyds geht beim Kochen mit Alkali glatt in die *Nitrosalicylsäure* vom Schmelzp. 222 bis 224° (statt 228°) über. Dieselbe wurde im freien Zustande und in Gestalt ihres Silbersalzes rein erhalten und gab mit Eisenchlorid eine rothe Farbenreaction. Durch kochende Sodalösung konnte eine Verseifung nicht eintreten. Die hierbei erhaltene, aus Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisierende Substanz schmolz bei 190° und gab mit Eisenchlorid eine schön rothe Färbung. Es war dieser Körper indessen nicht das erwartete Nitroindoxazen:



sondern das *Nitril* der *Nitrosalicylsäure*:

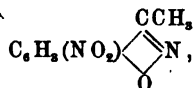


da es mit dem aus Salicylsäurenitril dargestellten Nitroderivat identisch war. Salicylsäurenitril wurde auf folgendem Wege erhalten: 5 g Salicylaldoxim wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid zwei bis drei Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das beim Eingießen in Wasser sich abscheidende braune Oel wird in 10 proc. Kalilauge gelöst, mit Schwefelsäure abgeschieden und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers tritt bald Krystallisation ein. Das Rohproduct schmilzt bei 94°. Löst man dasselbe in rauchender Salpetersäure und gießt die Lösung sofort in Wasser, so scheidet sich das aus heißem Wasser in schönen, gelben Tafeln krystallisierende, bei 175° schmelzende *Dinitrosalicylnitril* ab. Es giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und besitzt die Constitution  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CN})(\text{OH})(\text{NO}_2)(\text{NO}_2)[1:2:3:5]$ , da es beim Verseifen die bei 171° schmelzende, mit Eisenchlorid eine rothe Färbung gebende *Dinitrosalicylsäure* liefert. Beim Lösen des Salicylnitrils in gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure unter Abkühlung auf 15° entsteht das *Mononitrosalicylnitril*, welches in allen Eigenschaften mit den oben beschriebenen gelben Nadeln übereinstimmt. Um zu den einfach alkylirten Derivaten des nach

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 272, 151.

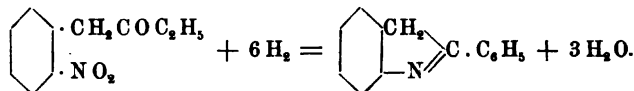


diesen Versuchen nicht existenzfähigen Nitroindoxazens zu gelangen, soll versucht werden, das Nitro-o-chloracetophenonoxim durch Kochen mit Sodalösung in o-Nitromethylindoxazen:



überzuführen. Es ist durch Versuche festgestellt worden, daß die Indoxazenbildung, welche bei orthosubstituirten Benzophenonoximen so glatt eintritt, in der Meta- und Parareihe gänzlich ausbleibt. Hr.

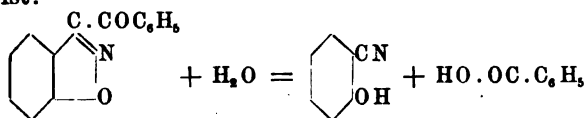
Otto List. Zur Kenntnifs der Indoxazengruppe<sup>1)</sup>. — In Analogie mit der Bildung eines Fünfringes durch Abspaltung salpetriger Säure aus dem Oxim des o-Nitrobenzophenons sollte versucht werden, die Reaction bei dem Oxim des o-Nitrodesoxybenzoinz zur Ausführung zu bringen, um auf diese Weise einen Sechsring zu erhalten. Beim Nitriren von Desoxybenzoin mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung nach den Angaben von Pictet<sup>2)</sup> wurde ein Oel erhalten, welches schwierig und nur theilweise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Aus Alkohol und Eisessig wurden weisse Krystalle vom Schmelzp. 73 bis 74° erhalten. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ziemlich löslich, krystallisirt aus Benzol und Ligroin in sternförmig gruppirten Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in grossen, durchsichtigen Prismen; seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Kalilauge prachtvoll blau. Daß der Körper wirklich o-Nitrodesoxybenzoin ist, ergiebt seine Ueberführung in  $\alpha$ -Phenylindol durch Ammoniak und Zinkstaub, die nahezu quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht:



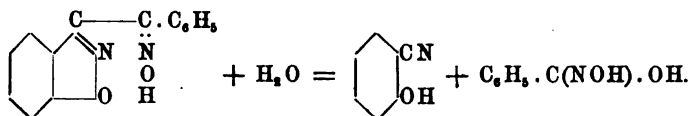
o-Nitrodesoxybenzoinoxim, sowohl durch Kochen mit alkoholisch-alkalischem Hydroxylamin, als durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohre auf 120° erhältlich, schmilzt bei 118°, krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Nadeln und löst sich in Alkalien mit rother Farbe. Eine Abspaltung salpetriger Säure aus dem Oxim war weder durch Behandeln mit reinem Natriumhydroxyd, noch auch mit Natriumäthylat in der Bombe zu erreichen. Beim Nitriren des Desoxybenzoinz wurde gleichzeitig

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2451—2457. — <sup>2)</sup> JB. f. 1886, S. 1126.

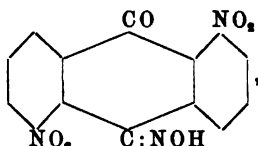
p-Nitrodesoxybenzoin erhalten. Das daraus dargestellte Oxim krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln vom Schmelzpt.  $105^{\circ}$  und löst sich in Alkali mit rother Farbe. Auch bei diesem Oxim gelang es nicht, die Nitrogruppe durch Behandlung mit Alkali abzuspalten. o-Nitrodesoxybenzoin wird in kochender Eisessiglösung durch Chromsäure glatt in o-Nitrobenzöl übergeführt, welches aus Alkohol in gelben Nadeln mit schwach grünem Schimmer krystallisirt. Es schmilzt bei  $98^{\circ}$ , ist in Alkohol und Essigsäure schwer löslich, leicht in Aether und Benzol. Das Monoxim des o-Nitrobenzöls erhält man, wenn man 1 Mol. Keton in alkoholischer Lösung mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt. Es krystallisirt aus Alkohol in schwach gelben Krystallen, die bei  $185^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen, und ist in Alkali mit gelber Farbe löslich. Chemisch reines Natriumhydroxyd in wässriger Lösung wirkt auf das Monoxim erst beim Kochen, wobei Abspaltung von salpetriger Säure erfolgt, es wurde jedoch nicht das erwartete Benzoylindoxazen erhalten, sondern Salicylsäure und Benzoësäure, von denen die erstere offenbar durch Verseifung ihres zuerst gebildeten Nitrils entstanden ist:



Diese Umwandlung des Indoxazeneringes in Salicylnitril entspricht den Beobachtungen von Russanow, Bone und Marcusson. Auch Sodalösung wirkt erst beim Kochen auf das Monoxim unter Bildung derselben Producte. In dem Monoxim muß demnach die Oximgruppe dem nitrirten Benzolkern benachbart sein und es kommt demselben folgende Formel zu:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Das Dioxim des o-Nitrobenzöls wird durch zweitägiges Erhitzen des Monoxims mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol im Rohre auf  $120$  bis  $130^{\circ}$  dargestellt. Die in Alkohol sehr schwer lösliche Substanz krystallisirt in großen, gelblichweißen Prismen, die bei  $244^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und sich in Alkali mit rother Farbe lösen. Auch das Dioxim wird beim Kochen mit Natriumhydroxyd unter Abspaltung von salpetriger Säure angegriffen. Statt des erwarteten Indoxazenderivates wurde auch hier im Reactionsproduct Salicylsäure und Benzoësäure nachgewiesen, von denen die erste durch Verseifung des zuerst gebildeten Salicylnitrils, die zweite aus Benzhydroxamsäure entstanden ist:

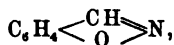


Ein zweites *Monoxim* des *o*-Nitrobenzils, welches bei 265° unter Zersetzung schmilzt, wurde einmal bei der Darstellung des Monoxims in stark alkalischer Lösung erhalten. Es spaltet selbst bei mehrstündigem Kochen mit Natron keine salpetrige Säure ab und hat daher unzweifelhaft die Formel:  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Aus dem von Römer<sup>1)</sup> durch Nitrieren von Anthrachinon mit Salpetersäure erhaltenen 1.4'-Dinitroanthrachinon wurde durch mehrtägiges Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und absolutem Alkohol im Rohre auf 120 bis 130° ein *Monoxim* erhalten, welches aus Alkohol in schönen, langen, rosafarbigem Prismen krystallisiert, in Alkohol und Essigsäure mit rother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Alkalien mit gelbrother Farbe löslich ist und bei 253° unter plötzlicher Zersetzung schmilzt. Aus diesem Monoxim:



in welchem die Gruppe NOH einer Nitrogruppe benachbart sein muß, ein Indoxazenderivat unter Abspaltung von salpetriger Säure zu erhalten, gelang nicht. Hr.

William A. Bone. Studien über die Indoxazenreaction<sup>2)</sup>. — Die Arbeiten V. Meyer's und seiner Schüler haben gezeigt, daß *o*-Halogen- oder *o*-Nitrobenzophenonoxime durch Alkali zu Phenylindoxazen condensirt werden, daß die Reaction bei dem einfacheren *o*-Halogen- oder *o*-Nitrobenzaloxim versagt, während bei der Einwirkung von Alkali auf das Oxim der *o*-Brombenzoylameisensäure das einfachste Indoxazen:



zu entstehen scheint; es lagert sich jedoch sofort in das isomere Salicylsäurenitril,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CN}$ , um. Im Anschluß hieran hat der Verfasser versucht, aus dem Nitro-*o*-chlorbenzaloxim ein Nitroindoxazen zu bereiten. Beim Kochen mit Natronlauge liefert das Oxim unter Salzsäureabspaltung 1,2,5-Nitrosalicylsäure, mit

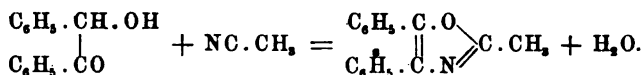
<sup>1)</sup> JB. f. 1883, S. 1008. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1346—1355.

Soda dagegen einen Körper vom Schmelzp. 189°, der die Zusammensetzung eines Nitroindoxazens besaß. Da der Körper aber durch Verseifen mit Natronlauge leicht in die 1,2,5-Nitrosalicylsäure übergeht, ist anzunehmen, daß ihm vielmehr die Formel eines Nitrosalicylsäurenitrils,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CN}$ , zukommt, das sich aus dem intermediär entstehenden Nitroindoxazen durch Umlagerung gebildet hat. Um dies zu beweisen, wurde das Nitrosalicylsäurenitril synthetisch dargestellt. Beim Nitriren des Salicylsäurenitrils mit rauchender Säure bei niedriger Temperatur wurde ein Dinitrosalicylsäurenitril,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{OH})\text{CN}$ , Schmelzp. 175°, erhalten, das beim Verseifen die entsprechende Säure vom Schmelzp. 171° liefert. Bei Einwirkung gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure in Kältemischung wurde jedoch das Mononitronitril erhalten, welches alle Eigenschaften des aus Nitrochlorbenzaldoxim gewonnenen Körpers besaß. Das Acetylderivat dieses Nitrils schmilzt bei 50 bis 52°, mit Hydroxylamin entsteht Nitrosalicylamidoxim, Schmelzp. 215°; ebenso wurde das Amidoxim des Dinitronitrils dargestellt, welches bei 204° schmilzt. Aus dem Hydrazon des o-Chlornitrobenzaldehyds, Schmelzp. 182°, ein Isindazolderivat zu bereiten, mißlang. Auch die Versuche, aus o-Chloracetophenon mittelst des Oxims ein Methylin-doxazen zu gewinnen, scheiterten an der Schwierigkeit, dieses Oxim zu erhalten. Das o-Chloracetophenon wurde durch Spaltung des o-Chlorbenzoylacetessigesters,  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{COCH}_3)\text{CO}_2\text{R}$ , erhalten; es bildet ein mit Wasserdampf flüchtiges, bei 235 bis 240° unter leichter Zersetzung siedendes Oel. *Schr.*

Farbwerke vormals Meister, Lucius u. Brünig in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Phenylindoxazen<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 65 826 vom 6. März 1892. — Behandelt man das Oxim des o-Brombenzophenons mit alkoholischem Kali, so entsteht daraus das *Phenylindoxazen*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overline{\text{C}=\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4}$ , welches aus Aether in großen, bei 83 bis 84° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann, und das in Alkalien und Salzsäure unlöslich ist. Das Amidoderivat dieses Körpers läßt sich diazotiren und mit Phenolen u. s. w. zu Azofarbstoffen combiniren. *Sd.*

Francis R. Japp u. T. S. Murray. Synthesis of oxazoles from Benzoin and nitriles<sup>2)</sup>. — Nitrile reagiren mit Benzoin in concentrirter Schwefelsäure unter Wasseraustritt und Bildung von Oxazolen, in denen das an Cyan gebundene Alkyl die Mesostellung einnimmt. So reagirt Acetonitril nach der Gleichung:

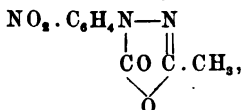
<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 210. — <sup>2)</sup> Chem. News 67, 107—108.



Das  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\mu$ -methyloxazol schmilzt bei 28°. Aus Benzoin und Cyanwasserstoff entsteht *Diphenyloxazol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}$ , vom Schmelzp. 44°, aus Tropinnitril und Benzoin  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\mu$ -äthyl-oxazol vom Schmelzp. 32° und aus Benzoin und Benzonitril das bei 151° schmelzende *Triphenyloxazol*,  $\text{C}_{31}\text{H}_{15}\text{NO}$ . Letzteres ist mit Laurent's Benzilam und Zinin's Azobenzil identisch. Durch Erhitzen von  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\mu$ -Methyloxazol mit Ammoniak entsteht das entsprechende Imidazol, welches mit Japp und Wynne's Methylidiphenylglyoxalin identisch ist; in welchem der Ringsauerstoff durch die Imidogruppe ersetzt ist. Bdl.

### Oxybiazole.

Martin Freund u. Hermann Haase. Ueber p-Nitrophenylmethoxybiazolon und einige seiner Umsetzungsproducte<sup>1)</sup>. — Das Phenylmethoxybiazolon wurde durch Nitriren mit kalter rauchender Salpetersäure in das  $\beta$ -Nitrophenylmethoxybiazolon:

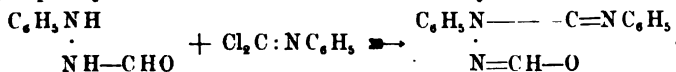


übergeführt. Gelbliche Nadeln, Schmelzp. 124°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Salzsäure. Durch concentrirte alkoholische Kalilauge geht der Körper in der Wärme sofort, in der Kälte nach paarstündigem Stehen in einen blutroth gefärbten Krystallbrei über, welcher sich in Salzsäure mit Kohlensäureentwicklung löst und bald goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 205°, des *Acetyl-p-nitrophenylhydrazins*,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3$ , abscheidet. Der Körper ist im Allgemeinen leicht löslich, besitzt sauren Charakter. 1 g dieser Verbindung, in 50 ccm Wasser gelöst, mit 1 g concentrirter Salzsäure im Wasserbade digerirt, lieferte *p-Nitrophenylhydrazin*, Schmelzp. 157°, welches mit dem unterdessen von Purgotti<sup>2)</sup> dargestellten Präparate identisch war. — Durch Nitriren von 5 g Phenylmethoxybiazolon, gelöst in 25 ccm concentrirter Schwefelsäure mit 25 ccm kalter rauchender Salpetersäure, wurde das *Dinitrophenylmethoxybiazolon*, Schmelzp.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1315—1321. — <sup>2)</sup> Ber. 25, Ref. 119.

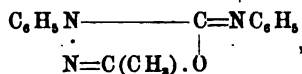
127°, dargestellt. — Reducirt man die Mononitroverbindung mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so entsteht das *p*-Amidophenylmethyloxybiazolon. Durch Natriumacetat abgeschiedene freie Base krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, Schmelzp. 125°. Als Nebenproduct entsteht hier *p*-Phenylendiamin. *Chlorhydrat*,  $C_6H_5N_2O_2 \cdot HCl$ , Blättchen, Schmelzp. 220°. *Platinsalz*, goldgelbe Prismen. *Sulfat*, Nadeln, Zersetzung bei 250°. *Nitrat*, derbe, prismatische, in Wasser leicht lösliche Krystalle, Schmelzp. 180°. *Oxalat*, zu Rosetten vereinigte Nadeln. *Acetylderivat*,  $C_{11}H_{11}N_2O_3$ , Nadeln, Schmelzp. 194°. *Benzoylderivat*,  $C_{16}H_{15}N_2O_3$ , Täfelchen, Schmelzp. 207 bis 208°. *Sym. Di-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid*,  $CS[NH \cdot C_6H_4(C_6H_5N_2O_2)]_2$ , Blättchen, Schmelzp. 208°, in gewöhnlichen Solventien, außer Eisessig, sehr schwer löslich. *Mono-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid*,  $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (C_6H_5N_2O_2)$ , entsteht bei längerem Kochen des Chlorhydrates der Base mit Rhodanammonium in wässriger Lösung. Nadeln, Schmelzp. 203°. Bei Anwendung von Kaliumcyanat entsteht *Mono-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid*,  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (C_6H_5N_2O_2)$ , Schmelzp. 193°. Mit Phosgen: *Sym. Di-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid*,  $CO[NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5N_2O_2]_2$ , Schmelzp. 290°. Mit Phenylsenfö: *Sym. Monophenyl-mono-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid*,  $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5N_2O_2$ , Schmelzp. 170°. Durch Spaltung mit Barythydrat entsteht das *p*-Amidoacetylphenylhydrazin, Blättchen, Schmelzp. 146°. In Wasser sehr leicht löslich. *Acetylderivat*,  $C_6H_5O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , Nadeln, Schmelzp. 221°. Durch Behandlung der Natriumsulfitverbindung des diazotirten Amidobiazolons mit Zinkstaub und Essigsäure wurde das *p*-Hydrazidophenylmethyloxybiazolonchlorhydrat,  $HCl \cdot NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5N_2O_2$ , dargestellt. Blättchen, Schmelzp. 220°. v. N.

Martin Freund u. Eugen König. Ueber die Einwirkung von Isocyanphenylchlorid auf Derivate des Phenylhydrazins<sup>1)</sup>. — Wie Phosgen und Thiophosgen<sup>2)</sup> reagirt auch Isocyanphenylchlorid,  $Cl_2C:NC_6H_5$ , mit Säure- und Harnstoffderivaten des Phenylhydrazins unter Bildung von Oxybiazolin- bzw. Thiobiazolinderivaten. *n*-Phenyl-phenylimido-oxybiazolin wird durch Erhitzen von Formylphenylhydrazin in Chloroformsuspension mit Isocyanphenylchlorid in Form seines Chlorhydrates erhalten:

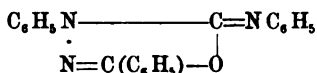


<sup>1)</sup> Ber. 26, 2869–2874. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 4178; 26, 2494.

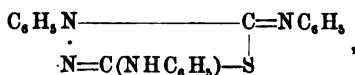
Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 99°, ihr Chlorhydrat schmilzt bei 185 bis 186°. Durch Kochen mit starker Salzsäure wird es zu Formylamidodiphenylharnstoff,  $\text{OCHNH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CONHC}_6\text{H}_5$ , Schmelzp. 164°, aufgespalten, welcher auch entsteht, wenn man feuchtes Formylphenylhydrazin zur Condensation verwendet. *n-Phenylmethyl-phenylimido-oxybiazolin*:



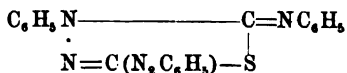
Schmelzp. 75°, wird aus Acetylphenylhydrazin und Isocyanphenylchlorid gewonnen. Eine der oben beschriebenen analoge Spaltung mit Salzsäure gelang nicht; dagegen wird bei Anwendung feuchten Acetylphenylhydrazins zur Condensation auch hier Acetylamidodiphenylharnstoff,  $\text{CH}_3\text{CONH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CONH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ , Schmelzp. 181°, gebildet. *n-Phenyl-phenyl-phenylimido-oxybiazolin*:



Schmelzp. 106°, aus Benzoylphenylhydrazin und Isocyanphenylchlorid in Toluol, wird beim Kochen mit starker Salzsäure oder Sodalösung ebenfalls nicht zersetzt. *n-Phenyl-phenylamido-phenylimido-thiobiazolin*:



Schmelzp. 154°, entsteht aus Diphenylsulfosemicarbazid und Isocyanphenylchlorid, bildet ein in der Hitze theilweise dissociirendes Chlorhydrat, dessen Lösung beim Versetzen mit Kaliumnitrit in gelbe, leicht zersetzliche Nadelchen eine Nitrosoverbindung liefert. *Benzolazo-n-phenyl-phenylimido-thiobiazolin*:



Schmelzp. 180 bis 181°, krystallisirt aus Alkohol in ziegelrothen Nadelchen; es wird aus Diphenylsulfocarbazol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , und Isocyanphenylchlorid bereitet und giebt bei der Reduction mit Schwefelammon eine bei 150° schmelzende Hydrazoverbindung. Schr.

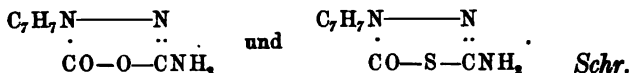
Eugen König. Ueber einige Oxy- und Thiobiazolonderivate<sup>1)</sup>. — Zur Ergänzung einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> beschreibt Ver-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2876. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 1178.

fasser *n-o-Tolylphenyl-oxybiazolon* und *-ψ-thiobiazolon*, Schmelzp. 120° und 96°:



*n-o-Tolylamido-oxybiazolon* und *-thiobiazolon*, Schmelzp. 131° und 279°:



### Thiazole.

A. Miolati<sup>1)</sup> berichtete über die Darstellung von Merkaptothiazolen. Durch Erhitzen äquivalenter Mengen Chloracetessigäther und Ammoniumsulfocarbamat in alkoholischer Lösung erhielt er den *Methylmerkaptothiazolcarbonsäure-Aethyläther*,  $\text{C}_7\text{H}_9\text{S}_2\text{O}_2\text{N}$ , in weißen, bei 141° schmelzenden, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether löslichen Nadelchen. Die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilber- und Silbersalzen Niederschläge. Durch Verseifen des Esters mit verdünnter Kalilauge erhält man die freie *Methylmerkaptothiazolcarbonsäure*,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2\text{N}$ , welche ein krystallinisches, in kaltem Wasser unlösliches, in siedendem Wasser, Alkohol und Aether lösliches, unter Zersetzung bei 211 bis 212° schmelzendes Pulver darstellt. Durch Einwirkung von Chloraceton auf Ammoniumsulfocarbamat wurde *Methylmerkaptothiazol*,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{S}_2\text{N}$ , gewonnen, welches bei 89 bis 90° schmilzt, sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in den organischen Lösungsmitteln löst. Das analog durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Ammoniumsulfocarbamat dargestellte *Phenylmerkaptothiazol*,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{S}_2\text{N}$ , bildet gut ausgebildete, monokline, farblose, bei 168° schmelzende, in den organischen Lösungsmitteln lösliche Krystalle. Ein neben diesem in geringer Menge noch entstehender Körper schmolz bei 114° und erwies sich als nicht identisch mit dem Sulfocarbaminacetophenon. Wt.

G. Marchesini. Azione di alogenochetoni su thiouree e sul tiocarbamato ammonico<sup>2)</sup>. — Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von unsymmetrischem Dibenzylthioharnstoff und Bromacetophenon wird eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$  erhalten, welche sich mit Bromwasserstoff nicht verbindet. Nach

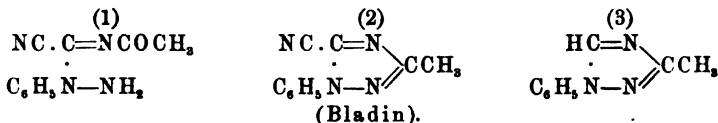
<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 575. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 437—443.



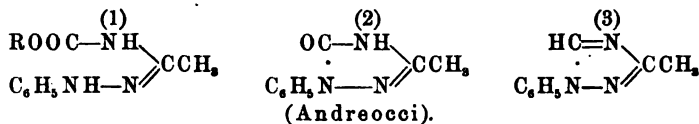
Traumann<sup>1)</sup> wäre dieselbe als  $\alpha$ -Phenyl- $\mu$ -s-dibenzylamidothiazol aufzufassen. Symmetrischer Dibenzylthioharnstoff liefert mit Bromacetophenon  $\alpha$ -Phenyl-n-benzyl- $\mu$ -s-benzylimidothiazolin. Durch Einwirkung von thiocarbaminsaurem Ammon auf Chloraceton wurde nicht Carbaminthioaceton, sondern  $\alpha$ -Methyl- $\mu$ -s-oxythiazol erhalten. Ld.

### Triazole.

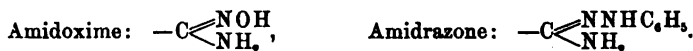
Eugen Bamberger und Paul de Gruyter. Ueber die Constitution der Cyanphenylhydrazine und der aus denselben darstellbaren Triazolderivate<sup>2)</sup>. — Bladin hat für das Dicyanphenylhydrazin auf Grund der mittelst desselben ausgeführten Triazol- und Tetrazolsynthesen die Formel  $\text{NC} \cdot \text{C}(\text{:NH})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$  aufgestellt. So erhält er aus dem Aethylderivat des Dicyanphenylhydrazins (1) Cyanphenylmethyltriazol (2), aus diesem durch Verseifung Phenylmethyltriazolcarbonsäure, welche durch Abspaltung von Kohlendioxyd Phenylmethyltriazol (3) liefert, Körper, für welche folgende Formeln gegeben wurden:



Nun ist aber von Andreocci aus Acetylurethan und Phenylhydrazin (1) in ziemlich eindeutiger Reaction ein Phenylmethyltriazolon (2) dargestellt worden, welches durch Destillation mit Phosphorsulfid ein Phenylmethyltriazol (3) liefert, das mit dem Bladin'schen Körper identisch sein sollte, thatsächlich aber isomer ist:

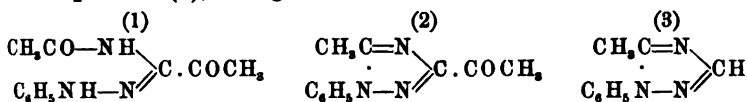


Bamberger und Lorenzen<sup>3)</sup> haben durch Reduction von Formazylmethylketon einen Körper der Formel  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{NH}_2):\text{NNHC}_6\text{H}_5$  dargestellt, der Acetylamidrazon genannt wird. Der Name Amidrazon soll an die Aehnlichkeit der Atomgruppierung mit den Amidoximen erinnern:



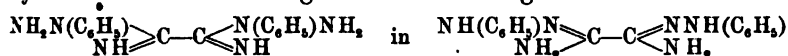
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 249, 31. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2385—2397. — <sup>3)</sup> Ber. 25, 3641.

Das Acetylderivat des Acetylamidrazons (1) giebt leicht unter Wasserabspaltung ein Phenylmethylacetyltriazol (2); dieses wird durch Oxydation mit Permanganat in eine Phenylmethyltriazol-carbonsäure vom Schmelzp. 177 bis 177,5° verwandelt, welche identisch ist mit der von Bladin (s. o.) gewonnenen Säure und durch Verlust von CO<sub>2</sub> in das Bladin'sche Phenylmethyltriazol, Schmelzp. 191° (3), übergeht:



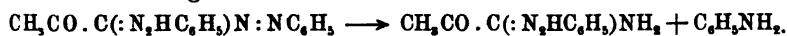
Die Formel des Bladin'schen Phenylmethyltriazols ist demnach abzuändern und die Isomerie mit dem Andreocci'schen Körper dahin erklärt, daß der erstere ein 1,5-, der letztere ein 1,3-Phenylmethyltriazol ist. Um die Bildung des 1,5-Derivates nach der Bladin'schen Methode zu erklären, muß man die Formel des sog. Dicyanphenylhydrazins abändern in  $\text{CN} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{HC}_6\text{H}_5$ ; es ist

nach der oben in Vorschlag gebrachten Nomenclatur als *Cyanamidrazon* zu bezeichnen. Ebenso wird auch das Cyanphenylhydrazin eine Abänderung seiner bisher angenommenen Formel



erfahren müssen: es ist als *Diamidrazon* zu bezeichnen. In Uebereinstimmung damit stehen einige neue Bildungsweisen des Cyan- und Dicyanphenylhydrazins. Cyanamidrazon entsteht aus Flaveanwasserstoff,  $\text{CN} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ , mit Phenylhydrazin, aus Rubeanwasserstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{CSNH}_2$ , entsteht Diamidrazon; letzteres wird auch aus Cyanamidoxim,  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ , beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gewonnen. Aus der neuen Formel des Dicyanphenylhydrazins folgt auch für die anderen von Bladin dargestellten Triazolabkömmlinge, sowie auch für die Tetrazole eine andere Constitution. Schr.

Eugen Bamberger und P. de Gruyter. Weiteres über Formazylmethylketon<sup>1)</sup>. — Formazylmethylketon<sup>2)</sup> wird durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammon in Anilin und *Acetylamidrazon* zerlegt:



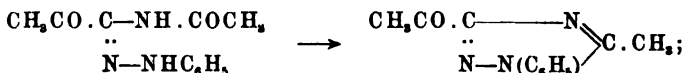
Das Acetylamidrazon, Schmelzp. 183°, liefert mit Kaliumcyanat ein *Harnstoffderivat*,  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{NHCONH}_2$ , Schmelzp.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2783—2786. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 3541.

183°; durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 105 bis 110° ein *Phenylhydrazon*,  $\text{CH}_3\text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{C}(:\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ , Schmelzp. 224°, welches auch bei der Behandlung des Acetylamidrazons mit kochender verdünnter Schwefelsäure entsteht, indem ein Theil desselben intermediär in Phenylhydrazin und Brenztraubensäureamid gespalten wird. Dieses Phenylhydrazon des Acetylamidrazons giebt als Osazon beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt oder mit Eisessig auf 180° *Phenylamidomethylsotriazol*, farblose Nadeln, Schmelzp. 73°:

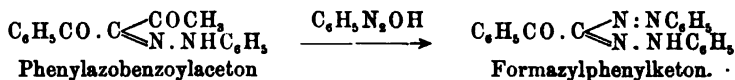


Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert das Acetylamidrazon unter Zwischenbildung eines unbeständigen Acetylderivates *Phenylacetylmethyltriazol*, Schmelzp. 88 bis 89°:



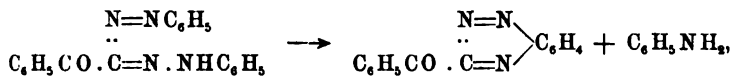
die Ketonnatur des letzteren wurde durch Darstellung einer Bisulfitverbindung, eines Oxims, Schmelzp. 211 bis 212°, und eines Phenylhydrazons, Schmelzp. 128°, bewiesen. *Schr.*

Eug. Bamberger und A. Witter. Ueber Formazyphenylketon<sup>1)</sup>. — Bei Einwirkung von Diazobenzol auf Benzoylacetone in Gegenwart von überschüssigem Alkali entsteht neben dem Claisen'schen Phenylazobenzoylacetone<sup>2)</sup> *Formazyphenylketon*:

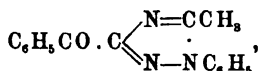


Glatter noch ist die Bildung des Formazyphenylketons bei Einwirkung von Diazobenzol auf die stark alkoholische Lösung von Benzoylessigsäure. Es bildet rubinrothe Nadeln vom Schmelzp. 141 bis 142°, löst sich in concentrirter Mineralsäure mit roth-violetter Farbe und bildet Salze auch mit Basen: Silbersalz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}_2 \cdot \text{AgC}_6\text{H}_5$ , chocolatebrauner Niederschlag. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink liefert das Formazylmethylketon ein Acetylderivat, durch Einwirkung concentrirter Mineralsäuren wird es in Anilin und Phentriazylphenylketon gespalten:

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2786—2790. — <sup>2)</sup> Ber. 25, 3211.

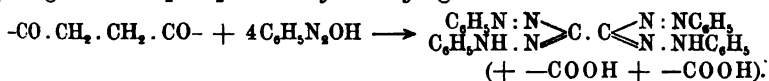


welches gelbe, bei 114° schmelzende Nadeln bildet und ein Phenylhydrazon vom Schmelzp. 185° liefert. Durch Reduction mit Schwefelammon wird Formazylphenylketon in Anilin und Benzoylamidrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ , gelbe Blättchen, Schmelzp. 152°, zerlegt; letzteres giebt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, welches leicht unter Wasserabspaltung in *Phenylmethylbenzoyltriazol*,

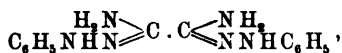


übergeht; farblose, bei 55,5° schmelzende Nadeln. *Schr.*

Eug. Bamberger und F. Kuhlemann. Ueber das Diformazyl und seine Beziehung zum Diamidrazon <sup>1)</sup>. — Wie das Phenylazoformazyl aus Körpern mit den Atomgruppen  $\text{CH}_3\text{CO}-$  oder  $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ , so könnte durch erschöpfende Behandlung mit alkalischem Diazobenzol aus Verbindungen mit der Atomgruppierung  $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}-$  *Diformazyl* gewonnen werden:



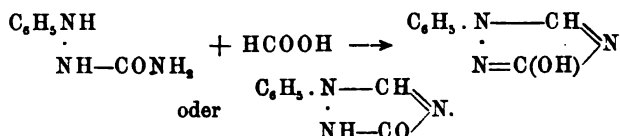
Das Diformazyl wurde so aus Lävulinsäure,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , Hydrochelidonsäure,  $\text{COOHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (neben Bernsteinsäure), und aus Dioxyweinsäureosazon bzw. Tartrazin dargestellt. Es bildet grünlichbraune, diamantglänzende Blättchen, die bei 226° schmelzen, die Lösungen sind roth gefärbt, in concentrirter Schwefelsäure indigblau. Diformazyl ist eine starke Base, deren Salze in Säuren schwer löslich sind; charakteristisch ist das Sulfat,  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_8\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ , das in dunkel orangerothern Nadelchen oder Blättchen krystallisirt. Durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammon wird Diformazyl zerlegt in Anilin und *Diamidrazon*:



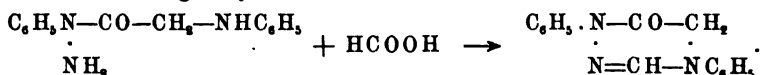
welches schon früher aus Phenylhydrazin und Cyan, Rubeanwasserstoff oder Cyanamidoxim dargestellt wurde <sup>2)</sup> und für dessen Constitution diese Bildungsweise ein neuer Beweis ist. *Schr.*

O. Widman. Neue Triazol- und Triazinderivate <sup>3)</sup>. — *1-Phenyl-3-ox-1,2,4-triazol* bildet sich bei siebenstündigem Kochen von Phenylsemicarbazid mit stärkster Ameisensäure:

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2978—2982. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2385. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 2612—2617.



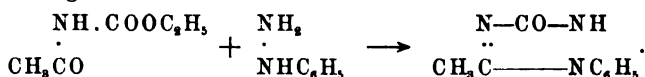
Das Reactionsproduct scheidet sich beim Verdünnen der Flüssigkeit aus, es ist in den meisten Solventien schwer löslich, am besten in siedendem Eisessig, sublimirt und schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Es giebt Salze sowohl mit Basen als mit Säuren und löst sich schon in kohlensauren Alkalien; die Hydroxylformel wird daher bevorzugt. Chlorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus heifser Salzsäure. Silbersalz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{OAg} + \text{H}_2\text{O}$ , amorpher Niederschlag, zersetzt sich beim Erhitzen in Silber und Phenylxytriazol. Das Phenylxytriazol ist isomer mit dem Phenylpyrrodiazolon Andreocci's, welches 1-Phenyl-5-oxy-1, 2, 4-triazol ist, und giebt wie dieses beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 230 bis 260° 1-Phenyl-1, 2, 4-triazol, Schmelzp. 46 bis 47°, welches in seinen Eigenschaften mit dem von Andreocci gewonnenen Phenyltriazol übereinstimmt. *Diphenylacitetrahydrotriazin* entsteht, wenn man  $\alpha$ -Phenylglycinyphenylhydrazid<sup>1)</sup> mit der sechsfachen Menge krystallisirter Ameisensäure fünf Stunden kocht:



Der beim Verdünnen der eingedampften Flüssigkeit entstehende Niederschlag gab beim Krystallisiren aus Alkohol seideglänzende Blätter vom Schmelzp. 173 bis 174°. Der Körper wird von starker Salzsäure, nicht aber von Alkalien aufgenommen und ist als Repräsentant einer neuen Classe von Triazinverbindungen anzusehen.

Schr.

O. Widman. Ueber die Constitution der von Bladin und der von Andreocci dargestellten Triazol- und Tetrazolverbindungen<sup>2)</sup>. — Die Nichtidentität der Phenylmethyltriazole, welche aus Dicyanphenylhydrazin einerseits und aus Acetylurethan andererseits gewonnen wurden, hat Bladin in seiner letzten Abhandlung dahin zu erklären versucht, daß sich Acetylurethan und Phenylhydrazin nicht in der von Andreocci angenommenen Weise, sondern folgendermaßen condensiren:

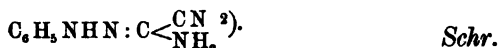


<sup>1)</sup> Ber. 26, 945. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2617—2621.

Nachdem nun Verfasser aus Phenylsemicarbazid und Ameisensäure ein Phenyl-1, 3-triazolon (bezw. -oxytriazol) dargestellt <sup>1)</sup> und nachgewiesen hat, daß dasselbe *isomer* ist mit jenem Phenyltriazolon, welches man aus dem Andreocci'schen Phenylmethyltriazolon durch Aboxydation der Methylgruppe erhält, ist dieser Einwand Bladin's hinfällig geworden und für das Andreocci'sche Phenylmethyltriazol nur noch die Formel I möglich:

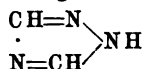


Dem Bladin'schen Phenylmethyltriazol kommt also die Formel II zu. Verfasser kommt demnach zu dem Schluss: daß die Bladin'schen Formeln für die von ihm untersuchten sowohl Triazol- als Tetrazolverbindungen abgeändert werden müssen, und daß das Dicyanphenylhydrazin folgende Zusammensetzung besitzt:



J. A. Bladin. Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen <sup>2)</sup>. — Die in kurzen Berichten an die Deutsche chemische Gesellschaft veröffentlichten Resultate über diese Körper werden zusammengefaßt und ausführlicher behandelt. Andreocci gegenüber hält Verfasser an seiner Auffassung der Constitution der Triazol- und Tetrazolkörper fest. Im Uebrigen wird auf die Originalabhandlung verwiesen. *Schr.*

Americo Andreocci. Ueber die Constitution des Dicyanphenylhydrazins und der Triazolkörper von J. A. Bladin <sup>3)</sup>. — Angesichts der Arbeiten von Bamberger und de Gruyter <sup>4)</sup> und von Widman <sup>5)</sup>, welche zur Abänderung der von Bladin angenommenen Constitutionsformeln des Dicyanphenylhydrazins und der daraus gewonnenen Triazol- und Tetrazolkörper geführt haben, faßt Verfasser seine Untersuchungen und Ansichten über Triazolkörper zusammen, welche ihn schon früher zu den von den oben genannten Forschern erhaltenen Resultaten führten. Anstatt des Namens Triazol schlägt er für das System



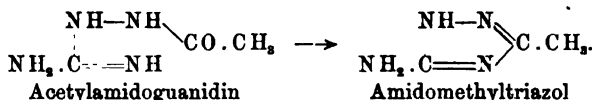
den Namen *Pyrrodiazol* vor, 1. um daran zu erinnern, daß diese Substanz ein Pyrrol ist, in dem zwei CH-Gruppen durch Stick-

<sup>1)</sup> Vgl. diesen JB., S. 1730. — <sup>2)</sup> Dieser JB., S. 1726. — <sup>3)</sup> Ber. 26, Ref. 1015. — <sup>4)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 302–310. — <sup>5)</sup> Dieser JB., S. 1726. — <sup>6)</sup> Dieser JB., S. 1730.

stoff ersetzt sind; 2. um die Parallele in den physikalischen und chemischen Eigenschaften mit den Pyrrazolen hervortreten zu lassen; 3. weil der Name Triazol zu allgemein ist, indem er auch einen vier- oder sechsgliedrigen Ring mit drei Stickstoffatomen bezeichnen könnte.

Schr.

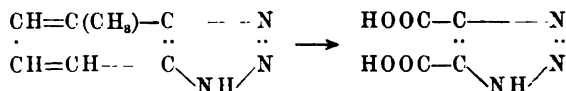
Johannes Thiele u. Karl Heidenreich. Triazolderivate aus Amidoguanidin<sup>1)</sup>. — Wird Acetylamidoguanidin in Form seines Nitrates mit Sodalösung eingedampft, so entsteht quantitativ *Amidomethyltriazol*, welches aus Essigester in kleinen, bei 148° schmelzenden Nadeln krystallisirt:



Es bildet sowohl mit Basen als mit Säuren Salze: *Silbersalz*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{Ag}$ , voluminöser, unlöslicher Niederschlag. *Nitrat*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$ , Schmelzp. 171°, aus Essigesterlösung mit concentrirter Salpetersäure gefällt. *Pikrat*,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ , Schmelzp. 225° unter Zersetzung. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung bildet das Amidomethyltriazol *Azomethyltriazol*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{HN}_3 \cdot \text{N}:\text{N}:\text{N}_2\text{C}_2\text{H}(\text{CH}_3)$ , welches, aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt, ein schwefelgelbes, unschmelzbares Pulver bildet, das in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist; das Silbersalz: ein orangerother, voluminöser Niederschlag; Kupfersalz: dunkelgrüner Niederschlag; Baryumsalz: gelbe Nadeln. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wird das Azomethyltriazol zu *Hydrazomethyltriazolchlorhydrat*,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_5 \cdot 2\text{HCl}$ , reducirt, das sehr leicht wieder zu der Azoverbindung oxydirt wird; in stark saurer Lösung ist es beständig.

Schr.

J. A. Bladin. Ueber die Oxydation des Azimidotoluols<sup>2)</sup>. — Durch Oxydation des Azimidotoluols in warmer alkalischer Lösung mit concentrirter Kaliumpermanganatlösung wird eine mittelst ihres unlöslichen Silbersalzes isolirbare zweibasische Säure erhalten, welche unter Zerstörung des Benzolkernes entstanden ist, als 1,2,3-Triazol-4,5-dicarbonsäure bezeichnet wird und der Abkömmling eines neuen Triazols ist:

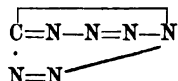


<sup>1)</sup> Ber. 26, 2598–2603. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 545–546.

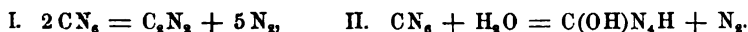
Diese Säure schmilzt bei 200° unter Gasentwicklung, bildet ein unlösliches voluminöses Silbersalz; schwer löslich sind in kaltem Wasser die sauren Natrium- und Kaliumsalze. *Schr.*

J. A. Bladin. Ueber die Oxydation des Azimidotoluols. II<sup>1)</sup>. — Die Arbeit ist die Fortsetzung zu einer vorläufigen Mittheilung<sup>2)</sup>. Neben der Triazoldicarbonsäure findet sich unter den Oxydationsproducten des Azimidotoluols: Azimidobenzoësäure,  $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{N}_3\text{H})$ , welche sich beim Concentriren der vom Manganschlamm abfiltrirten, mit Salpetersäure neutralisirten Oxydationsflüssigkeit abscheidet. Die Triazoldicarbonsäure hat auch schwach basische Eigenschaften, indem sie beim Krystallisiren aus concentrirter Salzsäure Chlorwasserstoff aufnimmt, der aber beim Erhitzen auf 120° wieder entweicht. Beim vorsichtigen Erhitzen der Säure im  $\text{CO}_2$ -Strome tritt theilweise Verkohlung ein und es destillirt ein farbloses Oel. Dieses ist ein neues Triazol, das bei 208 bis 209° (742 mm) siedet; Quecksilberverbindung,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\cdot\text{HgCl}$ , unlösliches Pulver. Benzoyltriazol,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$ , aus Triazol, Benzoylchlorid und Natronlauge, schmilzt bei 111°, während das isomere Benzoylosotriazol<sup>3)</sup> schon bei 100° schmilzt. *Schr.*

Johannes Thiele und J. T. Marais. II. Tetrazolderivate aus Diazotetrazotsäure<sup>4)</sup>. — Verfasser hat früher<sup>5)</sup> die Amidotetrazotsäure und deren Diazoverbindung beschrieben, welche die Eigenschaft besitzt, in wässriger Lösung schon bei 0° zu explodiren. Bei starker Verdünnung explodiren die Lösungen nicht mehr; sie entwickeln beim Kochen Stickstoff, welchem Cyangas beigemengt ist, in Lösung bleibt eine geringe Menge einer stark sauren Substanz, wahrscheinlich Oxytetrazol,  $\text{C}(\text{OH})\text{N}_4\text{H}$ . Verfasser nimmt für das freie Diazotetrazol eine innere Anhydrisirung wie bei den Diazophenolen oder den Diaziden der Sulfanilsäuren an, entsprechend der Formel:



Quantitative Versuche zeigten, dafs 94,9 Proc. dieses Körpers in Stickstoff und Cyan zerfallen, der Rest dürfte das Oxytetrazol liefern:



Die Salze des Diazotetrazols sind viel beständiger. Das Natrium-salz bereitet man wegen seiner Leichtlöslichkeit in der Weise,

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2736—2738. — <sup>2)</sup> Vgl. das vorsteh. Ref. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 262, 323. — <sup>4)</sup> Daselbst 273, 144—160. — <sup>5)</sup> Daselbst 270, 54.

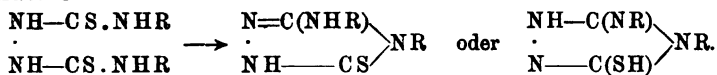


dafs zu einer Lösung von Amidotetrazotsäure die berechnete Menge  $N_2O_5$  in Chloroformlösung und darauf die berechnete Menge  $NaOH$  gegeben und die Flüssigkeit eingedampft wird. Es scheidet sich dann beim Erkalten eine gewisse Menge eines schwer löslichen Salzes aus; aus der Lösung wird das normale Salz,  $C_4N_4Na.N_2ONa$ , mit Alkohol gefällt. Dieses verpufft nur schwach beim Erhitzen und kuppelt ebenso wie die freie Diazoverbindung mit  $\beta$ -Naphthylamin zu Tetrazolazonaphthylamin. Aehnlich verhält sich das Baryumsalz, auch hier bildet sich neben dem normalen ein schwer lösliches Salz. Das schwer lösliche Natriumsalz wird aufer durch längeres Kochen auch durch Einleiten von Kohlensäure aus der heifsen Lösung des Diazotetrazolnatriums gewonnen. Es ist gelb gefärbt, kuppelt nicht, explodirt mit grofser Heftigkeit beim Erhitzen, die Analysen waren daher schwierig; das Salz hat die Zusammensetzung  $C_2N_{10}ONa_2 + 5H_2O$  und ist vielleicht ein *Oxyazotetrazolnatrium*,  $(CN_4Na)N:N(CN_4ONa)$ . Das schwer lösliche Baryumsalz,  $C_2N_{10}OBa + 4H_2O$ , verhält sich analog. Durch Reduction einer verdünnten Lösung von Diazotetrazotsäure mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man unter theilweiser Zersetzung *Tetrazylylhydrazin*, welches als Benzaltetrazylylhydrazin,  $C_6H_5CH:N NH.CN_4H$ , gefällt wird. Letzteres bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende Nadeln, Schmelzp.  $235^\circ$ ; Natriumsalz,  $C_6H_7N_6Na + 3H_2O$ , Calciumsalz,  $(C_6H_7N_6)_2Ca + 6H_2O$ . Durch Salzsäure wird das Benzaltetrazylylhydrazin zerlegt in Benzaldehyd und Tetrazylylhydrazinchlorhydrat. Aus der concentrirten Lösung des letzteren scheidet sich auf Zusatz von Natriumacetat das freie Tetrazylylhydrazin,  $CN_4H(NHNH_2)$ , in kugeligen Krystallaggregaten ab, die bei  $199^\circ$  unter Zersetzung schmelzen; es ist die stickstoffreichste organische Substanz (84 Proc. N), die bisher erhalten wurde. Es ist sehr leicht oxydirbar, bildet Salze sowohl mit Basen als mit Säuren: Bichlorhydrat,  $CN_4H_4.2HCl$ , Schmelzp.  $176^\circ$ . Mit Acetessigester condensirt sich das Tetrazylylhydrazin zu Tetrazylmethylpyrazolon,  $(CN_4H)N:N:C(CH_3)CH_2.CO$ , Schmelzp.  $215^\circ$  unter Zersetzung. Schr.

Martin Freund und S. Wischewiansky. Ueber einige Derivate des Triazols<sup>1)</sup>. — Auf symmetrische Thioharnstoffderivate des Hydrazins der Formel  $RNHCSNHNHCSNHR$  wirkt Phosgen nur in der Weise ein, dafs Schwefelwasserstoff abgespalten wird; in die entstehenden Basen läfst sich nur eine Nitroso- und eine

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2877—2881.

Methylgruppe einführen, sie werden daher als Triazolabkömmlinge betrachtet:



Aus *Hydrazindicarbonthiamid*,  $\text{NH}_2\text{CSNHNHCSNH}_2$ , Schmelzp.  $208^\circ$ , durch Kochen von Hydrazinsulfat mit Rhodanammon gewonnen, und aus Hydrazindicarbonamid konnten mit Phosgen keine wohl definirbaren Condensationsproducte erhalten werden. *Hydrazindicarbonthioallylamid*,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNHNHCSNHC}_3\text{H}_5$ , welches man durch Kochen von Hydrazinlösung mit Senföl erhält, und das ebenso mittelst Phenylsenföl dargestellte *Hydrazindicarbonthiodiphenylamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNHNHCSNHC}_6\text{H}_5$ , Schmelzp.  $187^\circ$ , gaben beim Erwärmen mit Phosgen in Toluollösung unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung die entsprechenden Triazolbasen. Die Diallylbase,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_4\text{S}$ , Schmelzp.  $147^\circ$ , liefert eine Mononitrosoverbindung, Schmelzp.  $105^\circ$ , und mit Jodmethyl das Jodhydrat einer monomethylirten Base  $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{(CH}_3\text{)N}_4\text{S.HJ}$ , Schmelzp.  $167^\circ$ . Die Diphenylbase,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ , schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $139$  bis  $140^\circ$ . Schr.

### Indolgruppe.

C. U. Zanetti<sup>1)</sup> fand, dafs die *Umwandlung von Carbazol in Indol* in der Weise gelingt, dafs man Tetrahydrocarbazol mit Aetzkali schmilzt, wobei zwar nicht die erwartete Indoldicarbonsäure, sondern  $\alpha$ -Indolcarbonsäure erhalten wird. Die Darstellung des *Tetrahydrocarbazols*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$ , geschieht in der Weise, dafs Carbazol (20 g) in der Siedehitze mit Amylalkohol (500 g) und Natrium (35 g) reducirt wird. Nach Entfernung des Amylalkohols wird der erstarrende Rückstand in wenig Alkohol gelöst, und die concentrirte, heifse Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen. Auf diese Weise bleibt das als Nebenproduct entstehende Carbazolin in Lösung und das Tetrahydrocarbazol scheidet sich als röthlicher Niederschlag ab. Dieser wird zur Entfernung unveränderten Carbazols mit wässerigem Alkohol, worin dasselbe wenig löslich ist, wiederholt extrahirt und das beim Abkühlen der alkoholischen Lösung sich ausscheidende Tetrahydrocarbazol noch zur weiteren Reinigung mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt. Auf solche Weise wird es in kleinen, weifsen, bei  $118$  bis  $119^\circ$  schmelzenden Krystallen erhalten. Es hat ausgesprochene indolartige Eigen-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2006; Gazz. chim. ital. 23, II, 294.

schaften, entwickelt, während es in der Kälte fast geruchlos ist, beim Erwärmen deutlichen Fäcalgeruch und färbt sich an der Luft in kurzer Zeit gelbbraun. Beim Erhitzen mit Oxalsäure giebt es nicht mehr die blaue Carbazolfärbung, sondern es entsteht vielmehr eine fuchsinrothe Schmelze, wie sie auch die Indole zeigen. Durch Schmelzen mit Aetzkali nach der von Ciamician und Zatti<sup>1)</sup> für die Oxydation des Methylketols gegebenen Vorschrift wird es in  $\alpha$ -Indolcarbonsäure übergeführt, welche bekanntlich nach Ciamician und Zatti (l. c.) bei der Destillation ihres Kalksalzes über Aetzkalk fast quantitativ in Indol übergeht. So ist mit der Darstellung der  $\alpha$ -Indolcarbonsäure aus Carbazol die Verwandlung dieses letzteren in Indol zum ersten Mal bewerkstelligt, und die Verwandtschaft dieser beiden Körper wieder experimentell bestätigt. Wt.

A. Angeli. Reaction der Indole<sup>2)</sup>. — Angeli fand, dass Indol und die monosubstituirten Derivate desselben mit aliphatischen Radicalen beim Erhitzen mit etwas entwässerter Oxalsäure eine fuchsinrothe Färbung annehmen.  $\alpha$ -Phenylindol giebt mit entwässerter Oxalsäure eine violettrothe Färbung. Wt.

Aug. Bischler und P. Fireman<sup>3)</sup> stellten im Anschluß an die Untersuchung von Bischler und H. Brion<sup>4)</sup> einige  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindole dar durch Kochen der aus Desylbromid und aromatischen Aminen erhaltenen Desylanilide mit aromatischen Aminen. Die als Zwischenproducte bei der Darstellung der  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindole auftretenden Desylanilide wurden durch Einwirkung von 1 Mol. Desylbromid auf 2 Mol. Amin in alkoholischer Lösung erhalten; sie sind in reinem Zustande sehr beständig, bleiben beim Stehen an der Luft völlig unverändert, sind schwache Basen und geben mit Mineralsäuren Salze. Das Desylanilid,  $C_6H_5COCH(NHC_6H_5)C_6H_5$ , durch Zersetzen von Desylbromid (5 g) in alkoholischer Lösung (15 ccm) mit Anilin (3,4 g) dargestellt, bildet gelbgefärbte, zu Büscheln vereinigte, bei 97 bis 98° schmelzende, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer lösliche Nadeln. Das saure Salz,  $C_{20}H_{17}NO \cdot HCl$ , stellt eine schneeweiße, fein krystallinische, mit Wasser sich zersetzende, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol leicht lösliche Masse dar. Die Acetylverbindung,  $C_6H_5COCH[N(CH_3CO)C_6H_5]C_6H_5$ , wird durch Erhitzen des Desylanilids mit Essigsäureanhydrid in weißen, concentrisch gruppirten, bei 155°

<sup>1)</sup> JB. f. 1888, S. 2021 ff. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 102—103. —

<sup>3)</sup> Ber. 26, 1336. — <sup>4)</sup> Ber. 25, 2860; JB. f. 1892, S. 1454 ff.

schmelzenden, in heissem Wasser wenig, in Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslichen Nadeln erhalten. Das analog dem Desylanilid aus Desylbromid und p-Toluidin gewonnene *Desyl-p-toluid*,  $C_6H_5COCH(NHC_6H_4CH_3)C_6H_5$ , krystallisirt aus Alkohol in intensiv gelben, büschelförmig gruppirt, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol sehr leicht, in Aether schwer, in Benzol leicht löslichen, bei  $145^\circ$  schmelzenden Nadeln. Das *salzsaure Salz*,  $C_{21}H_{19}NO \cdot HCl$ , stellt eine perlmutterweiße, krystallinische, beim Kochen mit Wasser sich zersetzende, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem Alkohol unter theilweiser Zersetzung leichter, in Aether und Benzol nicht lösliche Masse dar. Die *Acetylverbindung*,  $C_6H_5COCH[N(CH_3CO)C_6H_4CH_3]C_6H_5$ , krystallisirt aus Alkohol zum Theil in sehr charakteristischen, runden Scheiben, welche mittelst rinnenförmiger Einschnitte vom Centrum aus in vier radial gestreifte Quadranten getheilt sind, zum Theil in Nadeln. Sie löst sich leicht in siedendem Alkohol, Aether und Benzol und schmilzt bei  $150^\circ$ . *Desyl-o-toluid* in reinem Zustande zu erhalten, gelang nicht. *Desyl- $\beta$ -naphtalid*,  $C_6H_5COCH(NHC_{10}H_7)C_6H_5$ , wurde aus Desylbromid und  $\beta$ -Naphtalin in gelben, büschelförmig gruppirt, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol mäßig leicht, in Aether wenig, in Benzol leicht löslichen, bei  $131$  bis  $132^\circ$  schmelzenden Nadeln gewonnen. Das *salzsaure Salz*,  $C_{21}H_{19}NO \cdot HCl$ , bildet weiße, unter einander zusammenhängende, beim Kochen mit Wasser sich zersetzende, in siedendem Alkohol unter theilweiser Zersetzung lösliche, in Aether unlösliche Nadeln. Durch Kochen mit Anilin, Toluidin etc. werden die hier beschriebenen Desylanilide und auch direct das Desylbromid in  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindole umgewandelt.  *$\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindol*,  $C_{20}H_{15}N$ , durch Erhitzen von Desylanilid (10 g) mit Anilin (40 g) und ebenso aus Desyl-p-toluid (9 g) und Anilin (30 g) dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in zu großen Warzen vereinigten Nadeln, oder in kleinen Prismen, aus Ligroin in langen, verzweigten Fäden oder Prismen, ist von grauweißer Farbe, schmilzt bei  $123$  bis  $124^\circ$  und löst sich leicht in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger in kaltem Alkohol und Eisessig, nur schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Ligroin. Alle Lösungen des Indols zeigen eine blaue Fluorescenz. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure auf  $220$  bis  $230^\circ$  wird das Indol nicht gespalten. Eine Acetylverbindung scheint das  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindol nicht zu bilden, dagegen erhält man das *Pikrat*,  $C_{20}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_3)_3OH$ , in hellrothen, bei  $154^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol und Benzol leicht, in

Ligroin fast nicht löslichen Nadeln. Das in analoger Weise aus Desylanilid (9 g) und p-Toluidin (40 g) und ebenso aus Desyl-p-toluid (8 g) und p-Toluidin (33 g) gewonnene  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-p-toluindol,  $C_{20}H_{17}N$ , bildet prächtig ausgebildete, büschelförmig verwachsene, bei 153° schmelzende, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Eisessig wenig lösliche Nadeln. In Alkohol und Ligroin ist es weniger leicht löslich als das  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindol. Die Lösungen zeigen ebenfalls blaue Fluorescenz. Das Pikrat,  $C_{20}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , stellt chocoladenbraune, in Alkohol und Benzol leicht, in Ligroin sehr schwer lösliche Nadeln dar.  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-o-toluindol,  $C_{21}H_{17}N$ , entsteht aus Desylanilid und o-Toluidin und ebenso beim Kochen von Desylbromid mit o-Toluidin und wird aus Ligroin in warzenförmig angeordneten Nadeln, aus Alkohol in viereckigen Tafeln erhalten, welche bei 128° schmelzen, sich in Alkohol und Ligroin beträchtlich leichter lösen, als das  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindol, und auch in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Das Pikrat,  $C_{21}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , krystallisirt in kaffeebraunen, bei 173° schmelzenden, in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Ligroin schwer löslichen Nadeln. *n*-Methyl- $\alpha$ - $\beta$ -diphenylindol,  $C_{21}H_{17}N$ , durch anderthalbstündiges Kochen von Desylbromid (10 g) mit Methylanilin (50 g) dargestellt, bildet perlmutterweisse, concentrisch gruppirte, bei 139° schmelzende, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Alkohol und Ligroin, Aether und Eisessig ziemlich schwer lösliche Nadeln. Das Pikrat,  $C_{21}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , wird in braunrothen, bei 158° schmelzenden, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol sich zersetzenden, in Benzol leicht, in Ligroin schwer löslichen Nadeln gewonnen. Das durch Kochen von Desyl- $\beta$ -naphtalid mit  $\beta$ -Naphtylamin dargestellte  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\beta$ -naphtalindol,  $C_{24}H_{17}N$ , krystallisirt in warzenförmig angeordneten, bei 153 bis 158° schmelzenden, in Alkohol und Ligroin leicht, in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslichen Nadeln. Das Pikrat,  $C_{24}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , bildet fleischrothe, ohne zu schmelzen sich oberhalb 155° zersetzende, in Aether und heissem Benzol leicht lösliche Nadeln. Schliesslich wiesen die Verfasser noch darauf hin, dass das Desylanilid mit den aromatischen Orthodiaminen ganz anders reagirt, wie mit den Monaminen. So erhielten sie beim Zusammenschmelzen von Desylanilid (3 g) mit p-m-Toluyldiamin (12 g) das schon von Hinsberg<sup>1)</sup> beschriebene, bei 110 bis 111° schmelzende, in

<sup>1)</sup> JB. f. 1887, S. 1057 ff.

Wasser nicht, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht lösliche *Diphenyltoluchinoxalin*,  $C_{21}H_{16}N_2$ . Beim Kochen von Desylanilid mit Phenylhydrazin entstand das bei 220 bis 221° schmelzende Dihydrazon des Benzils. Wt.

Francis R. Japp und T. S. Murray<sup>1)</sup> veröffentlichten eine vorläufige Mittheilung über  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindole. Sie fanden, daß beim Erhitzen von Benzoin mit Anilin im Ueberschuß und etwas Chlorzink  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindol gebildet wird, welches mit dem Diphenylindol von G. Fischer<sup>2)</sup> völlig identisch ist und haben sie unter Anwendung anderer primärer, aromatischer Amine auf diesem Wege noch  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-*o*-toluindol,  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-*p*-toluindol,  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -naphtindol und  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\beta$ -naphtindol dargestellt. Sie wiesen nach, daß die von Bischler und Fireman<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Desylbromid auf aromatische Amine erhaltenen Verbindungen völlig identisch sind mit den von Voigt<sup>4)</sup> durch Erhitzen von Benzoin mit Anilin, *p*-Toluidin und  $\beta$ -Naphtylamin dargestellten Verbindungen. Sie fanden ferner, daß ganz reines Desylanilid beim Kochen mit Anilin nicht, wie Bischler und Fireman (l. c.) angeben, in Diphenylindol übergeht, daß vielmehr diese Umwandlung des Desylanilids in Diphenylindol nur bei Gegenwart von salzsaurem oder bromwasserstoffsauerm Anilin vor sich geht. Ebenso verwandelt sich auch Benzoin beim Erhitzen mit (3 Mol.) salzsaurem Anilin und (1 Mol.) Anilin in Diphenylindol, und wurden alle oben erwähnten Diphenylindole auch auf diesem Wege unter Anwendung des betreffenden Amins und seines Hydrochlorats dargestellt. Nur bei dem  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\beta$ -naphtindol ist diese Methode nicht zu empfehlen, da sich hier leicht  $\beta$ -Dinaphtylamin bildet, dagegen leistet die oben erwähnte Chlorzinkmethode hier sehr gute Dienste. Die nach dieser Methode erhaltenen Indole stimmen mit denen nach der Chlorzinkmethode dargestellten in ihren Eigenschaften völlig überein. Nur wurde der Schmelzpunkt des  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-*o*-toluindols in beiden Fällen zu 135 bis 136° gefunden, während Bischler und Fireman (l. c.) ihn zu 128° angeben. Das von Bischler und Fireman (l. c.) nicht dargestellte  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -naphtindol krystallisirt aus Ligroin in feinen, farblosen, bei 141° schmelzenden Nadeln. Alle diese Diphenylindole krystallisiren aus Aceton mit 1 Mol. Krystallaceton, welches in den meisten Fällen ziemlich locker gebunden ist; nur das  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -naphtindol liefert eine fast

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2638. — <sup>2)</sup> JB. f. 1886, S. 1136 ff. — <sup>3)</sup> Vgl. diesen JB., S. 1736 ff.; Ber. 26, 1336. — <sup>4)</sup> JB. f. 1885, S. 867; f. 1886, S. 1653 ff.

ganz luftbeständige Acetonverbindung und giebt auch mit je 1 Mol. Aethylmethylketon und Diäthylketon Verbindungen. *Wt.*

E. Täuber <sup>1)</sup> hat seine Untersuchung <sup>2)</sup> über das Di-o-diamidodiphenyl fortgesetzt und gefunden, daß, wenn man Di-o-diamidodiphenyl in bekannter Weise diazotirt und die erhaltene Tetrazolösung sodann mit Kaliumsulfidlösung (durch Vermischen eines Volums 30 proc. Kalilauge mit dem gleichen Volum mit Schwefelwasserstoff gesättigter Kalilauge von der gleichen Concentration hergestellt) im Ueberschuß unter Eiskühlung behandelt, sich unter Gasentwicklung, nicht, wie erwartet wurde, Diphenylsulfid, sondern *Carbazol* bildet. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß bei diesem Reactionsverlauf intermediär das Hydrazin des Di-o-diamidodiphenyls auftritt, denn einerseits wird das p-Tetrazodiphenyl (aus Benzidin) bei der gleichen Behandlung mit Kaliumsulfid zu dem entsprechenden Hydrazin reducirt, andererseits liefert das o-Tetrazodiphenyl bei der Behandlung mit Zinnchlorür etwa gleiche Mengen Carbazol und o-Dihydrazin. Bezüglich des schon früher <sup>3)</sup> beschriebenen Condensationsproductes,  $C_{26}H_{18}N_2$ , des Di-o-diamidodiphenyls mit Benzil, bemerkte Täuber, daß der in ihr enthaltene achtgliedrige Ring keine erhebliche Beständigkeit gegen Säuren aufweist, indem dasselbe beim zehnstündigen Kochen mit 20 proc. Salzsäure eine theilweise, beim mehrstündigen Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 140° eine vollständige Spaltung in seine Componenten erleidet. Das aus dem Condensationsproducte erhaltene, ebenfalls schon (l. c.) beschriebene Reductionsproduct,  $C_{26}H_{22}N_2$ , lieferte eine *Dinitrosoverbindung* von der Formel  $C_{26}H_{20}N_4O_2$  und eine aus Essigsäure in farblosen, körnigen Krystallen vom Schmelzp. 280° krystallisirende *Diacetylverbindung*,  $C_{30}H_{26}N_2O_2$ . Bei der Condensation von o-o-Diamidoditolyl mit Benzil entstehen ebenfalls zwei Verbindungen, nämlich eine gelbe, bei 235° schmelzende, *indifferente Verbindung* von der Formel  $C_{28}H_{22}N_2$  und eine farblose, bei 163° schmelzende, *basische Verbindung* von der Formel  $C_{28}H_{26}N_2$ . Beide Verbindungen gleichen vollkommen, sowohl bezüglich der Darstellungsweise, als auch in ihren Eigenschaften, den beiden aus dem Di-o-diamidodiphenyl und Benzil erhaltenen Verbindungen. *Wt.*

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1703. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 916 ff.; f. 1892, S. 1491 ff.; Täuber, Ber. 24, 197 ff.; Täuber und E. Halberstadt, Ber. 25, 2745. — <sup>3)</sup> JB. f. 1892, S. 1191 ff.; Täuber, Ber. 25, 3287 ff.

## Pyrongruppe.

M. Guthzeit<sup>1)</sup> berichtete, im Anschluß an seine gemeinsam mit O. Dressel<sup>2)</sup> ausgeführte Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf den (6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyron-(3,5)-dicarbonsäureester, über die *Einwirkung von Ammoniak auf den (6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyron- oder (6)-Aethoxylcumalin-(3,5)-dicarbonsäure-Aethyläther unter Ausschluss von Wasser*. Er erhielt beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine circa 5 proc. benzolische Lösung von Aethoxylcumalindicarbonsäureester nach der Gleichung  $C_{11}H_{16}O_7 + NH_3 = C_{11}H_{13}O_6N + C_2H_5OH$  einen, ein hellgelbes, bei 199° schmelzendes Pulver darstellenden Körper  $C_{11}H_{13}O_6N$ , welcher sich aus einer siedenden Mischung von Aceton und absolutem Alkohol als eine schöne, seideglänzende, asbestartige Masse abscheidet und als ein Isomeres der von Guthzeit und Dressel (l. c.) beschriebenen, bei 159 bis 160° schmelzenden Aethoxyl-oxypyridindicarbonestersäure anzusehen ist. Während diese Estersäure durch Alkalilauge in der Hitze ohne eine Spur von Ammoniakentwicklung leicht in die Aethoxyloxypyridindicarbonsäure umgewandelt wird, erleidet der isomere Körper unter den gleichen Verhältnissen eine tiefgreifende Zersetzung unter Ammoniakentwicklung. Beim Behandeln mit kalter verdünnter Alkalilauge giebt der Körper  $C_{11}H_{13}O_6N$  der Hauptsache nach ein äußerst dickflüssiges, hellgelbes, stickstoffhaltiges, nur schwach saure Eigenschaften besitzendes Oel von auffallend bitterem Geschmack, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird er in den ebenfalls von Guthzeit und Dressel (l. c.) beschriebenen, in schön ausgebildeten monoklinen Prismen krystallisirenden und bei 75 bis 76° schmelzenden  $\alpha\alpha$ -Dichlordinicotinsäureester,  $C_{11}H_{11}Cl_2NO_4$ , umgewandelt und beim mehrstündigen Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 120 bis 130° in eine bei 59 bis 60° schmelzende *Diacetylverbindung*,  $C_{11}H_{11}O_6 \cdot N(COCH_3)_2$ , übergeführt. Beim Behandeln des Körpers mit Natriumcarbonat in der Hitze entstand neben einer mehr oder minder großen Menge des oben erwähnten gelben, bitter schmeckenden Oeles eine in verfilzten Nadelchen krystallisirende, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche *Mononatriumverbindung*,  $C_{11}H_{11}O_6Na \cdot N \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , aus welcher beim Zersetzen mit Säuren nicht der ursprüngliche

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2795. — <sup>2)</sup> JB. f. 1889, S. 2601; f. 1890, S. 1491 ff.; f. 1891, S. 1766 ff.; Ann. Chem. 262, 89.



bei 199° schmelzende Körper, sondern eine isomere Verbindung mit dem Schmelzp. 178 bis 179° abgeschieden wird. Diese isomere, bei 178 bis 179° schmelzende Verbindung erhält man auch, wenn man das ursprüngliche Einwirkungsproduct von Ammoniak auf den Aethoxycumalindicarbonsäureester nicht aus einer siedenden Mischung von Aceton und absolutem Alkohol, sondern aus Aceton in der Kälte umkrystallisirt. Folgende Tabelle giebt die wesentlichsten Merkmale an, durch welche sich die beiden Isomeren von der Formel  $C_{12}H_{13}O_6N$  charakterisiren und von einander unterscheiden:

I. Kalt hergestelltes Product	II. Durch die Wärme umgewandeltes Product
1. Art der Abscheidung	
aus kaltem Aceton: äußerst zarte, blendend weisse, glaswollähnliche Masse.	aus kaltem Aceton: in concentrisch geordneten Krystallprismen.
2. Schmelzpunkte	
bei 178 bis 179°, dann sofort wieder unter schwacher Röthung fest werdend und nun bei 199° schmelzend.	unter vorheriger Gelbfärbung scharf bei 199°.
3. Färbung mit Eisenchlorid in alkoholisch wässriger Lösung:	
rein gelb.	tief rothviolett.
4. Lösungsverhältnisse bei 22° C.	
a) in Aceton:	
1 Thl. in 175 Thln.	1 Thl. in ca. 73 Thln.
b) in absolutem Alkohol:	
1 Thl. in 410 Thln.	1 Thl. in 50 Thln.
c) in Aether:	
1 Thl. in 2200 Thln.	1 Thl. in 42 Thln.
d) in Benzol:	
1 Thl. in 3200 Thln.	1 Thl. in 185 Thln.
e) in Eisessig:	
1 Thl. in 277 Thln.	1 Thl. in 26 Thln.
5. Verhalten gegen kalte, ca. 0,5 proc. Natronlauge:	
löslich zu einer gelben Flüssigkeit, beim Ansäuern: Kohlensäure und ein Oel (?) gebend.	Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes $C_{11}H_{12}O_6NaN \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .
6. Verhalten gegen heisse, ca. 5 proc. Natriumcarbonatlösung:	
theilweise Umlagerung in das Isomere und Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes. Theilweise gelbe Lösung wie bei 5.	Bildung des schwer löslichen Natriumsalzes $C_{11}H_{12}O_6NaN \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .

I. Kalt hergestelltes Product	II. Durch die Wärme umgewandeltes Product
-------------------------------	---

## 7. Molekulargewichtsbestimmung:

wegen der Schwerlöslichkeit des Productes in Benzol und Eisessig nicht nach der Gefrierpunktmethode in Eisessiglösung gefunden 259, für  $C_{11}H_{12}O_6N$  berechnet 255.

## 8. Verhalten gegen Alkalien in der Hitze:

beim Eintragen in eine kochende Lösung sofort Bildung einer gelben Flüssigkeit und sehr bald Entweichen von Ammoniak. braucht zur Lösung etwas längere Zeit und die Bildung von Ammoniak ist nur in Spuren zu bemerken.

Die Reingewinnung von Endproducten ist in beiden Fällen noch nicht gelungen.

Zur Charakterisirung des bei  $199^\circ$  schmelzenden Körpers wurden noch folgende Verbindungen aus demselben dargestellt: die *Silberverbindung*,  $C_{11}H_{12}O_6NaAg$ , welche sich als sehr licht- und wärmebeständig erwies, und aus dieser durch Behandeln mit Jodäthyl unter Anwendung von trockenem Aether als Verbindungsmittel die *Aethylverbindung*,  $C_{11}H_{12}O_6N(C_2H_5)$ , welche durch Behandeln mit kaltem Benzol als glänzend faserige, farblose, bei 80 bis  $81^\circ$  schmelzende Masse erhalten und als identisch mit dem von Guthzeit und O. Dressel (l. c.) beschriebenen  $\alpha$ -Aethoxyl- $\alpha$ -oxydinicotinsäureester gefunden wurde. Nach den hier mitgetheilten Ergebnissen faßt Guthzeit das bei  $179^\circ$  schmelzende Product als *Monimidodicarboxylglutaconsäure-Aethyläther* und das bei  $199^\circ$  schmelzende Umwandlungsproduct entweder als  $\alpha$ -Oxy- $\alpha'$ -ketodihydropyridin- $\alpha^{\alpha'}$ - $\beta$ - $\beta'$ -dicarbonsäure-Aethyläther oder als  $\alpha\alpha'$ -Dioxy- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure-Aethyläther (oder auch als  $\alpha\alpha'$ -Dioxydinicotinsäure-Aethyläther) auf. Wt.

## Pyridingruppe.

A. Pictet und G. Krafft. Ueber die Chlorjodverbindungen der organischen Basen <sup>1)</sup>. — Anschliessend an die Arbeiten von Ostermayer und Dittmar <sup>2)</sup> wurde die Einwirkung von Dreifach-Chlorjod ( $JCl_3$ ) auf organische Basen in wässriger Lösung untersucht. Hierbei ergab sich zunächst, daß unter Zersetzung des Dreifach-Chlorjods sich die einfachen Chlorjodverbindungen der Basen bildeten:  $2JCl_3 + 3H_2O = JCl + 5HCl + HJO_3$

<sup>1)</sup> Arch. ph. nat. [3] 29, 471—486. — <sup>2)</sup> JB. f. 1885, S. 2229.

und  $C_5H_5N + JCl + HCl = C_5H_5NJ \cdot Cl \cdot HCl$ . Sodann wurden *Pyridin*, *Chinolin*, *Piperidin*, *Dimethylanilin*, *Methylamin*, *Dimethylanin* und *Trimethylamin* der gleichen Reaction unterworfen; mit Ausnahme des Dimethylanilins ergaben alle genannten Basen die *salzsauren Salze der Chlorjodadditionsproducte*:  $C_5H_5N \cdot JCl \cdot HCl$  (Schmelzp.  $180^\circ$ ),  $C_9H_7N \cdot JCl \cdot HCl$  (Schmelzp.  $118,5^\circ$ ),  $C_6H_{11} \cdot JCl \cdot HCl$  (Schmelzp.  $90^\circ$ ),  $CH_3NH_2 \cdot JCl \cdot HCl$  (Schmelzp.  $75^\circ$ ),  $(CH_3)_2NH \cdot JCl \cdot HCl$  (Schmelzp.  $115^\circ$ ) und  $(CH_3)_3N \cdot JCl \cdot HCl$  (Schmelzp.  $159^\circ$ ). Fügt man zu diesen salzsauren Salzen die berechnete Menge Alkali hinzu, so scheiden sich die gut krystallisirenden, in Aether leicht, in Alkohol schwerer, in Wasser unlöslichen Chlorjodverbindungen der Basen aus; *Pyridinchlorjod* schmilzt bei  $132^\circ$ , *Chinolinchlorjod* bei  $159,5^\circ$ , *Piperidinchlorjod* bei  $143^\circ$ , *Dimethylaminchlorjod* bei  $85^\circ$  und *Trimethylaminchlorjod* bei  $77^\circ$  (das Methylaminchlorjod ist äusserst unbeständig). Mit Salzsäure regeneriren diese wieder die salzsauren Salze, wogegen andere Mineralsäuren zersetzend wirken. Mit überschüssigen Alkalien werden die freien Basen regenerirt, mit Ammoniak entstehen die schon von Ostermayer und Dittmar beschriebenen chlorfreien, schwarzen, explosiven Körper. Die Chlorjodverbindungen der tertiären Amine geben mit Halogenalkylen noch Additionsproducte, wie die tertiären Amine selbst; mengt man zum Jodmethyladditionsproduct von Pyridin oder Chinolin Chlorjod in wässriger Lösung, so scheidet sich sofort Jod aus und es entsteht das Chlormethylat der Chlorjodverbindung der Base in gelben Blättchen. Diese *Chlormethylate* zerlegen sich mit kochendem Wasser unter Rückbildung der Chlormethylate der ursprünglichen Basen. Mit heifser Natronlauge regeneriren sie die zu Grunde liegenden Basen neben Methylalkohol. — Aus den Versuchen geht hervor, dafs das Chlorjod am Stickstoff der Basen gebunden ist und die salzsauren Salze dieser Chlorjodverbindungen entweder einem siebenwerthigen Stickstoff oder einem dreiwerthigen Jod ihre Entstehung verdanken.

*Sd.*

J. Guareschi<sup>1)</sup> berichtete über eine neue Methode für Synthesen von Pyridinverbindungen. Er fand, dafs das Diacetonamin, nicht, wie andere primäre Basen, mit Cyanessigäther unter Bildung von Cyanacetyldiacetonamin reagirt, dafs dieser Körper vielmehr bei seiner Entstehung die Elemente des Wassers abspaltet, wodurch sich ein Pyridinring schliesst und also ein Tetrahydro- $\alpha$ -pyridon entsteht, welches die Doppelbindung zwischen

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 450.

$\beta$  und  $\gamma$  enthält. Dasselbe ist verschieden von dem Ladenburg'schen Tetrahydropyridin und von dem Lellmann'schen Piperidein, bei welchem sich die Doppelbindung zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  bzw. N und  $\alpha$  befindet. Anstatt vom Diacetonamin kann man auch vom Aceton bzw. Mesityloxyd ausgehen und diese Körper mit gasförmigem, oder starkem wässerigem Ammoniak behandeln, und das hierbei entstehende Reactionsproduct auf Cyanessigäther einwirken lassen. Bei Anwendung primärer Basen an Stelle von Ammoniak erhält man N-substituirte Tetrahydropyridine. Auf diese Weise wurde durch Sättigen von Aceton (100 g) unter Eiskühlung mit Ammoniakgas und Behandeln des Reactionsproductes, ebenfalls unter Kühlung, mit Cyanessigäther (16 g)  *$\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha$ -dimethyl- $\beta$ -dihydro- $\alpha$ -pyridon* dargestellt. Dasselbe bildet grofse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 194 bis 194,5° schmelzende Krystalle, welche bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung in langen Nadeln sublimiren. Wird Aceton mit Methylamin gesättigt und mit Cyanessigäther versetzt, so fällt auf Zusatz von Aether *N-Methylcyantrimethyldihydropyridon* vom Schmelzp. 142 bis 143 5° aus. Beide hier beschriebenen Verbindungen reagiren in wässriger Lösung neutral, sie reagiren nicht mit Brom, wohl aber mit Kaliumpermanganat, doch sind die hierbei entstehenden Producte noch nicht näher untersucht. *N-Benzylcyantrimethyldihydropyridon*, welches ebenfalls durch Aether aus dem Reactionsproducte von Aceton, Benzylamin und Cyanessigäther ausgefällt wird, krystallisirt in seideglänzenden, bei 168 bis 169° schmelzenden Nadeln und liefert Nitroderivate und beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung ein Monobromsubstitutionsproduct. Das analog gewonnene *N-Allylcyantrimethyldihydropyridon* bildet prismatische, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig lösliche, bei 152 bis 153,5° schmelzende Krystalle, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt vollständig sublimiren. Es addirt in der Allylgruppe 2 Atome Brom.

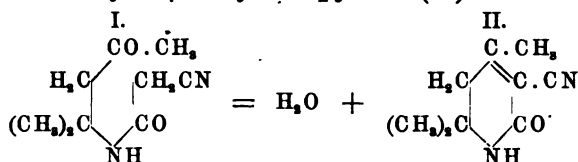
Wt.

J. Guareschi. Neue Methode der Synthese von Hydropyridinverbindungen <sup>1)</sup>. — Cyanessigäther wirkt in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen auf Aceton unter Bildung von Hydropyridinverbindungen ein. Dieselben Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Cyanessigäther und Ammoniak oder Aminen auf Mesityloxyd; gleiche Körper entstehen auch, wenn man Cyanessigäther mit Diacetonamin behandelt. Unter Be-

<sup>1)</sup> Ann. chim. farm. 17, 83—87.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.

nutzung von Ammoniak entsteht hierbei zunächst *Cyanacetyl-diacetonamin* (I), welches unter Verlust von Wasser das  $\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha'$ -dimethyl- $\alpha'$ - $\beta'$ -dihydro- $\alpha$ -pyridon (II.) liefert:



Diese Verbindung krystallisirt aus Wasser in grossen Prismen vom Schmelzp. 194 bis 195°; bei höherer Temperatur sublimirt sie. Die wässerige Lösung der Substanz reagirt neutral und wird durch die Alkaloidreagentien nicht gefällt. Ammoniakalische Silberlösung sowie Permanganatlösung werden durch die Verbindung reducirt. Mit Zinkstaub destillirt, entstehen daraus Pyridinbasen. — Am Stickstoff substituirte analoge Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Cyanessigäther auf Aceton in Gegenwart von primären Aminen (Methyl-, Benzyl-, Allylamin etc.). *N*-methyl- $\beta$ -cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha'$ -dimethyl- $\alpha'$ - $\beta'$ -dihydro- $\alpha$ -pyridon entsteht auch aus Cyanessigester, Mesityloxyd und Methylamin; es bildet grosse, lösliche Krystalle, welche bei 142 bis 143,5° schmelzen und sich im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verbindungen schwer in Kalilauge auflösen. Mit Permanganat oxydirt, entstehen daraus ein *Amid* und eine krystallisirende, bei 172 bis 174° schmelzende *Säure*. — Das *N*-benzyl- $\beta$ -cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha'$ -dimethyl- $\alpha'$ - $\beta'$ -dihydro- $\alpha$ -pyridon bildet bei 168 bis 169° schmelzende Krystalle; das entsprechende *Allylderivat*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}_2\text{O}$ , schmilzt bei 152 bis 153,5°. Sd.

J. Guareschi. Eine neue Methode zur Synthese hydrirter Pyridinverbindungen<sup>1)</sup>. — Nach der schon früher mitgetheilten Methode<sup>2)</sup> wurde aus Aceton, Camphylamin und Cyanessigäther das *N*-Camphyl- $\beta$ -cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha'$ -dimethyl- $\alpha'$ - $\beta'$ -dihydropyridon hergestellt, welches aus Alkohol und Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 203,5 bis 204,5° krystallisirt. Aethylenamin, Aceton und Cyanessigäther liefern auf gleiche Weise bei gewöhnlicher Temperatur das *N*-Aethylencyantrimethyldihydropyridon,  $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O})_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , welches aus 44 proc., heisser Essigsäure in Nadelchen vom Schmelzp. 349 bis 350° krystallisirt.  $\beta$ -Cyan- $\alpha'$ - $\gamma$ -dimethyl- $\alpha$ -pyridon kann aus Acetylacetonamin und Cyanessigäther in Nadelchen (aus Alkohol oder Wasser) vom Schmelzp. 288 bis 289° gewonnen

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 943—944. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 450.

werden. Diese Substanz giebt in alkoholischer, mit etwas Ammoniak versetzter Lösung und Silbernitrat eine krystallinische, lichtbeständige *Silberverbindung*. Mit Brom liefert das Pyridon ein krystallisiertes, bei 260 bis 262° schmelzendes *Bromderivat*. Wird die Condensation von Acetylacetonamin mit Cyanessigäther in der Kälte vorgenommen, so entsteht nebenbei eine *Verbindung*  $C_{10}H_{13}NO_3$ , vom Schmelzp. 135,5 bis 136,5°. *Sd.*

Rudolf Cohn. Ueber das Verhalten einiger Pyridin- und Naphtalinderivate im thierischen Stoffwechsel<sup>1)</sup>. — His<sup>2)</sup> fand im Urin eines mit Pyridin gefütterten Hundes eine Base, die er als Methyl-Pyridylammoniumhydroxyd ansprach. Cohn hat diesen Versuch controlirt und die His'sche Beobachtung bestätigt. His hat das  $\alpha$ -Picolin verfüttert, konnte aber im Harn keine, der erwähnten ähnliche, Base finden. Cohn hat auch diese Versuche wiederholt und im Harne eine Glycocollverbindung der  $\alpha$ -Pyridincarbonsäure gefunden. Diese Säure, welche von Cohn  $\alpha$ -Pyridinursäure genannt wird, gab ein Silbersalz,  $C_8H_7AgN_2O_3$ , und ein Barytsalz,  $(C_8H_7N_2O_3)_2Ba + 2H_2O$ . —  $\alpha$ -Naphthoësäure wurde den Kaninchen subcutan und innerlich gegeben, sie wurde im Harne unverändert ausgeschieden.  $\beta$ -Naphthoësäure geht beim Kaninchen nur zum Theil unverändert durch den Organismus hindurch, ein nicht unerheblicher Theil paart sich mit Glycocoll und wird als  $\beta$ -Naphthursäure,  $C_{13}H_{11}NO_3$ , ausgeschieden. Beim Hunde konnten von 8g verfütterter  $\beta$ -Naphthoësäure nur 2,3g wiedergewonnen werden. Woher das große Deficit stammte, wurde nicht ermittelt, es war aber keine  $\beta$ -Naphthursäure dabei.  $\alpha$ -Naphthoësäure hat sich beim Hunde mit Glycocoll in  $\alpha$ -Naphthursäure gepaart. *Wr.*

A. Ladenburg. Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen<sup>3)</sup>. — In Fortsetzung früherer Versuche<sup>4)</sup> wurde zunächst die Darstellung des *Hydrotropins* aus dem gereinigten  $\alpha$ -Picolin wiederholt und dadurch die früheren Angaben bestätigt<sup>5)</sup>. Die Lipp'sche Base ist demnach entweder unrein oder isomer (und zwar stereoisomer). Analog der Umwandlung von Tropin in Tropicin wird das Hydrotropin unter dem Einflusse von concentrirter Schwefelsäure (in Eisessiglösung) in  $\nu$ -Methylvinylpyridin,  $C_8H_{15}N$ , übergeführt:  $C_8H_{17}NO = C_8H_{15}N + H_2O$ . Das Product wird nach dem Verdünnen mit Wasser mit überschüssiger Natronlauge destillirt, das übergegangene Destillat mit

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 112—130. — <sup>2)</sup> Arch. exp. pathol. 22.  
— <sup>3)</sup> Ber. 26, 1060—1069. — <sup>4)</sup> Ber. 24, 1619. — <sup>5)</sup> Ber. 25, 2199.

Salzsäure angesäuert und zur Entfernung von etwas gebildetem secundärem Amin mit Natriumnitrit behandelt. Das gebildete Nitrosamin wird mit Aether aufgenommen und die wässrige Flüssigkeit mit Kali destillirt. Aus dem Destillat gewinnt man das  $\nu$ -Methyl- $\alpha$ -Vinylpyridin mittelst Kali. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, die etwa im gleichen Volum Wasser löslich ist und bei 159 bis 160° siedet. Ihr Geruch ist dem des Coniins und Tropicins sehr ähnlich. Das *Platindoppelsalz* bildet, aus Wasser umkrystallisirt, octaëdrisch aussehende Krystalle vom Schmelzp. 197 bis 198°. Das *Goldsalz* fällt ölig, erstarrt aber bald. — Oxydirt man Hydrotropin mit Chlorkalk, Brom und Natron, Kaliumpermanganat, Salpetersäure, salpetriger Säure, Chromsäure, Goldchlorid, Chloranil u. s. w., so gelingt es in keinem Falle, Tropin zu erhalten. Bei der Oxydation mit Chloranil wurde eine *Base* gewonnen, deren *Goldsalz* ( $C_8H_{15}NOHClAuCl_3$ ) bei 186 bis 188° schmilzt und deren *Quecksilbersalz* ( $C_8H_{15}NOHCl \cdot 6HgCl_2$ ) ein krystallinischer Niederschlag ist (Schmelzp. 207 bis 208°). — Schüttelt man die sehr verdünnte Lösung von  $\nu$ -Methyl- $\alpha$ -pipecolylalkin mit Benzoylchlorid (unter eventueller Kühlung mit Eis), entfernt die gebildete Benzoësäure mit Aether, übersättigt mit Alkali und schüttelt wieder mit Aether aus, so nimmt letzterer das *Benzoylhydrotropein* auf, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als dicker, in Wasser fast unlöslicher Syrup zurückbleibt. Bei der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd nach der von R. Wolffenstein angegebenen Methode<sup>1)</sup> und dem Verseifen des Productes mit Kali wird eine in Wasser leicht lösliche syrupöse Base, das  $\alpha$ -Tropin, gewonnen, welche ein schwer lösliches, krystallisirendes *Quecksilberdoppelsalz*,  $C_8H_{15}NOHCl \cdot 6HgCl_2$ , vom Schmelzp. 210°, und ein schwer lösliches *Goldsalz*,  $C_8H_{15}NOHClAuCl_3$ , vom Schmelzp. 180° (Sinterp. 166°) liefert. Wie beim Tropin, kann man aus dem  $\alpha$ -Tropin ebenfalls ein krystallinisches *Chlormethylat* gewinnen. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Tropin mit Mandelsäure und Salzsäure am Wasserbade konnte das  $\alpha$ -Homatropin erhalten werden, welches auch auf das Auge eine kurze mydriatische Wirkung ausübt. — Zum Schlusse kritisirte Ladenburg die Auffassung Merling's<sup>2)</sup> und hielt seine Ansichten über die Natur und Constitution des Tropins aufrecht. *Sd.*

R. Wolffenstein<sup>3)</sup> hat seine Untersuchungen<sup>4)</sup> über die *Oxydation des Piperidins und des  $\alpha$ -Pipecolins mit Wasserstoff-*

<sup>1)</sup> Ber. 25, 2777. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 3110; Ann. Chem. 264, 310. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 2991. — <sup>4)</sup> JB. f. 1892, S. 1114 ff.; Ber. 25, 2777.

*superoxyd* fortgesetzt. Bezüglich der Reindarstellung des bei der Einwirkung von einer berechneten Menge Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidin entstehenden *Amidovaleraldehyds* bemerkte er, daß er dazu neuerdings seine Eigenschaft, auch aus saurer Lösung mit Aether extrahirt zu werden, benutzt und so den Amidovaleraldehyd in demantglänzenden, bei  $39^{\circ}$  schmelzenden und unter 55 mm Druck bei  $110$  bis  $111^{\circ}$  siedenden Krystallen erhalten hat. Beim Behandeln eines molekularen Gemenges von Amidovaleraldehyd und Phenylhydrazin mit Essigsäure wurde ein bei  $130^{\circ}$  schmelzendes *essigsäures Hydrason des Amidovaleraldehyds*,  $C_{13}H_{21}N_3O_2$ , gewonnen. Läßt man mehr Wasserstoffsuperoxyd auf das Piperidin einwirken, als zur Bildung des Amidovaleraldehyds nothwendig ist, so finden sich in dem Reactionsproduct neben der schon früher (l. c.) erwähnten Glutarsäure auch beträchtliche Mengen flüchtiger Fettsäuren, und zwar von Ameisensäure und Buttersäure. Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure wird der Amidovaleraldehyd wieder in Piperidin und ebenso das Oxynicotin in Nicotin zurückverwandelt. Beim Zusammenbringen von Amidovaleraldehyd mit Salpetersäure in molekularen Mengen bildet sich ein salpetersaures Salz; befindet sich die Salpetersäure aber im geringsten Ueberschuß, so wirkt sie intensiv oxydirend unter Bildung von Bernsteinsäure. Beim Behandeln einer concentrirten, wässerigen Lösung von salzsaurem Amidovaleraldehyd (2 g) mit einer concentrirten Natriumbisulfatlösung (2 g) erhält man  *$\alpha$ -Piperidinsulfosäure*,  $C_6H_{11}NSO_3$ , in prismatischen, bei  $180^{\circ}$  schmelzenden Nadeln. Beim Versetzen des freien Amidovaleraldehyds mit Natriumbisulfat scheidet sich das in Wasser sehr leicht lösliche Natriumsalz der Sulfosäure ab. — Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Pipicolin (30 g) mit 3 proc. Wasserstoffsuperoxyd (800 g) entstand *Amidocapronaldehyd*,  $C_6H_{13}NO$ . Derselbe destillirt unzersetzt unter 60 mm Druck bei  $116$  bis  $117^{\circ}$ , übt dieselben Reductionswirkungen aus, wie der Amidovaleraldehyd, hat einen demselben ganz ähnlichen Geruch und zeigt in seinem übrigen Verhalten auch die größte Analogie mit demselben. Neben dem Amidocapronaldehyd wurde noch eine geringe Menge einer *Aldehyd-* oder *Ketosäure* von der Formel  $C_6H_{11}NO_3$  erhalten, welche aus Alkohol-Aceton in sternförmig gruppirten, bei  $103,5^{\circ}$  schmelzenden Nadelchen krystallisirt. Das *salzsaure Salz des Amidocapronaldehyds*,  $C_6H_{13}NO \cdot HCl$ , schmilzt bei  $116^{\circ}$  und wird nur beim raschen Eindampfen des reinen Amidocapronaldehyds mit Salzsäure im krystallisirten Zustande erhalten. Beim längeren Eindampfen des Amidocapronaldehyds mit Salzsäure entsteht das



in weissen Nadeln krystallisirende und bei  $204^{\circ}$  schmelzende *salzsaure Salz des Tetrahydro- $\alpha$ -picolins*. Das aus dem salzsauren Salz abgeschiedene und auch bei der Destillation des Amidocapronaldehyds mit festem Kali sich bildende secundäre *Tetrahydro- $\alpha$ -picolin ( $\alpha$ -Pipecolein)*,  $C_6H_{11}N$ , siedet unter 750 mm Druck bei  $123,5$  bis  $125,5^{\circ}$  und ist identisch mit dem von Ladenburg<sup>1)</sup>, aber nicht mit dem von Lipp<sup>2)</sup> dargestellten Pipecolein. Behandelt man das  $\alpha$ -Pipecolin mit mehr Wasserstoffsperoxyd, als zur Bildung des Amidocapronaldehyds nöthig ist, so wird derselbe leicht weiter oxydirt, als Oxydationsproducte finden sich Ameisensäure, Essigsäure und Bernsteinsäure.  $\alpha$ -Picolin verhält sich gegen Wasserstoffsperoxyd viel widerstandsfähiger als das  $\alpha$ -Pipecolin, es bleibt zum grossen Theil unangegriffen und nur ein kleiner Theil wird zu Ameisensäure oxydirt. Coniin und  $\beta$ -Pipecolin scheinen in ähnlicher Weise leicht mit Wasserstoffsperoxyd zu reagiren wie  $\alpha$ -Pipecolin. Wt.

R. Funk<sup>3)</sup> berichtete über eine von ihm auf Grund der Synthese des Piperidins von S. Gabriel<sup>4)</sup> ausgeführte Synthese des  $\beta$ -Methylpiperidins ( $\beta$ -Pipicolins) und eine Darstellung von  $\delta$ -Valerolacton. Zur Darstellung des  $\beta$ -Pipicolins wurde folgendermassen verfahren: Zunächst wurde nach den Angaben von Gabriel (l. c.)  $\gamma$ -Chlorpropylphenyläther dargestellt und derselbe (5 g) einmal durch Kochen mit einer Lösung von Natrium (0,7 g) in Methylalkohol (15 ccm) und Isobernsteinsäureester (5 g) in den  $\gamma$ -Phenoxypropylisobernsteinsäure-Aethyläther,  $C_6H_5O(CH_2)_3C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$ , übergeführt, oder auch durch Behandeln mit Natriummalonsäureäther in den schon von Gabriel (l. c.) beschriebenen  $\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäureäther umgewandelt, welcher unter 140 mm Druck bei  $265$  bis  $266^{\circ}$  ohne Zersetzung siedet, in der Kälte zu grossen, rhombischen Tafeln erstarrt, bei  $29^{\circ}$  zusammensintert, bei  $32^{\circ}$  schmilzt und durch Behandeln mit einer Lösung von Natrium (5 g) in Methylalkohol (100 ccm) und Jodmethyl (31,5 g auf 65 g Ester) ebenfalls in den  $\gamma$ -Phenoxypropylisobernsteinsäure-Aethyläther übergeht, welcher unter 130 mm Druck bei  $268$  bis  $270^{\circ}$  siedet. Bei der Verseifung des Esters durch halbstündiges Kochen desselben (50 g) mit Methylalkohol (250 ccm) und durch 33 proc. Kalilauge (60 ccm) wurde neben einer geringen Menge eines aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei  $48^{\circ}$  schmelzenden Nadelchen krystallisirenden Körpers von der Formel  $C_9H_{10}O$

<sup>1)</sup> JB. f. 1887, S. 2158 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1892, S. 1118 ff. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 2563. — <sup>4)</sup> JB. f. 1892, S. 1111 ff.

die  $\gamma$ -Phenoxypropylisobernsteinsäure,  $C_6H_5O(CH_2)_3C(CH_3)(COOH)_2$ , in farblosen, bei  $118^\circ$  unter theilweiser Zersetzung schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser, Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln leicht löslichen Blättchen erhalten. Das Silbersalz,  $C_{13}H_{14}O_4Ag_2$ , bildet mikroskopische, am Licht sich bald zersetzende Nadeln. Beim Erhitzen der  $\gamma$ -Phenoxypropylisobernsteinsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung entsteht die bei  $327^\circ$  siedende und bei  $36^\circ$  schmelzende  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -phenoxyvaleriansäure,  $C_6H_5O-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ , welche durch Erhitzen mit Bleirhodanat (8 g auf 5 g Säure) in das bei etwa  $300^\circ$  als klares, gelbes Oel übergehende  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -phenoxyvaleronitril,  $C_6H_5O-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CN$ , umgewandelt wurde. Dieses (4 g) wird durch Reduction mit Natrium (8 g) in absolut alkoholischer Lösung (150 ccm) in das  $\beta$ -Methyl- $\varepsilon$ -phenoxyamylamin,  $C_6H_5O(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2NH_2$ , übergeführt, dessen Chlorhydrat,  $C_{12}H_{20}NOCl$ , kleine, hygroskopische, bei  $88^\circ$  schmelzende Nadeln bildet. Das Pikrat,  $C_{16}H_{22}O_4N_4$ , krystallisirt in kleinen, bei  $106$  bis  $110^\circ$  schmelzenden Nadeln und das Chloroplatinat,  $(C_{12}H_{19}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$ , fällt in gelben, in der Hitze sich zersetzenden Nadeln aus. Durch dreistündiges Erhitzen des  $\beta$ -Methyl- $\varepsilon$ -phenoxyamylamins mit der drei- bis vierfachen Menge roher rauchender Salzsäure wird die Phenoxygruppe in demselben durch Chlor ersetzt und so das salzsaure  $\beta$ -Methyl- $\varepsilon$ -chloramylamin,  $Cl(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2NH_2$ , erhalten. Das aus demselben dargestellte Pikrat,  $ClC_{12}H_{17}N_4O_7$ , krystallisirt in Nadelchen vom Schmelzp.  $65$  bis  $66^\circ$ . Das Chloroplatinat,  $(C_6H_{15}NCl_2)_2PtCl_4$ , bildet schwer lösliche, gelbe Blättchen. Wird eine mit Kalilauge übersättigte Lösung des salzsauren  $\beta$ -Methyl- $\varepsilon$ -chloramylamins im geschlossenen Kölbchen auf  $100^\circ$  erhitzt und dann mit Wasserdampf destillirt, so geht eine Base über, welche sich als identisch mit dem schon von Hesekei<sup>1)</sup> und Stöhr<sup>2)</sup> beschriebenen  $\beta$ -Methylpiperidin ( $\beta$ -Pipicolin) erwies. — Hieran anschließend berichtete Funk noch über die Darstellung von  $\delta$ -Valerolacton. Die schon von Gabriel (l. c.) beschriebene  $\delta$ -Phenoxyvaleriansäure (15 g) wurde durch dreistündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure (60 ccm) im geschlossenen Rohre auf  $180^\circ$  in  $\delta$ -Chlorvaleriansäure,  $ClCH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ , übergeführt, welche ein braunes Oel bildet, in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse erstarrt, wenig über  $0^\circ$ , etwa bei  $4^\circ$ , schmilzt, und sich in Wasser mit saurer Reaction löst. Ihre Salze sind zum größten

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, S. 1682 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 830 ff.

Theil in Wasser leicht löslich, das Silbersalz ist unlöslich. Der *Aethyläther* bildet eine farblose, bei 205 bis 206° siedende, im verdünnten Zustande einen ananasähnlichen, im concentrirten Zustande dagegen einen widerlichen Geruch besitzende Flüssigkeit. Beim Erhitzen spaltet die  $\delta$ -Chlorvaleriansäure Salzsäure ab und geht dabei in das  $\delta$ -Valerolacton,  $C_5H_8O_2$ , über, welches eine schwach gelbgefärbte, eigenthümlich angenehm riechende, etwa bei 230° siedende Flüssigkeit darstellt, sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht löst und mit Alkalien Salze der Oxy-säure bildet. Das  $\delta$ -oxyvaleriansaure Silber,  $OHCH_2-CH_2-CH_2-CH_2COOAg$ , wird als gelblich weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten. Das hier gewonnene  $\delta$ -Valerolacton ist jedenfalls nicht identisch mit der von H. Weidel<sup>1)</sup> durch Destillation des stickstofffreien, bei der Reduction der Nicotinsäure mit Natriumamalgam entstehenden Productes erhaltenen und als  $\delta$ -Valerolacton angesprochenen Verbindung. Wt.

C. Stöhr. Ueber Piperidinbasen der  $\beta$ -Reihe<sup>2)</sup>. Nachtrag. —  $\beta$ -Methylpiperidin-Platinsalz,  $(C_5H_{13}NHCl)_2PtCl_4$ , ist in Wasser ziemlich schwer löslich, krystallisirt in rothen Prismen ohne Krystallwasser und schmilzt bei 207° unter Gasentwicklung. [Hesekiel<sup>3)</sup> hat dasselbe als leicht löslich, verwitternd und bei 192° schmelzend beschrieben.] Krystallsystem rhombisch  $a:b:c = 0,75905:1:0,2698$ . Formen:  $\{110\} \propto P$ ,  $\{120\} \propto P^2$ ,  $\{100\} \propto P \infty$ ,  $\{101\} P \infty$ ,  $\{111\} P$ . —  $\beta$ -Aethylpiperidin-Goldsalz. Krystallform tetragonal.  $a:c = 1:1,0643$ . Formen:  $\{110\} \propto P$ ,  $\{001\} 0P$ ,  $\{111\} P$ ,  $\{010\} \propto P \infty$ ,  $\{021\} 2P \infty$ . Krystalle meist tafelförmig nach der Basis. Tf.

A. Ladenburg<sup>4)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über das Isoconiin und den asymmetrischen Stickstoff. Er erhielt das von ihm neuerdings auch im natürlichen, im Handel vorkommenden Coniin aufgefundene *Isoconiin*,  $C_8H_{17}N$ , durch Destillation von trockenem, salzsaurem Coniin mit einem Viertel seines Gewichtes an Zinkstaub und wenigen Tropfen Wasser. Das mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Destillat wird zur Entfernung von kleinen Mengen eines entstandenen Kohlenwasserstoffs mit Aether extrahirt, das zurückbleibende Chlorhydrat in das Nitrosamin übergeführt, und dieses der stark sauren Lösung mit Aether entzogen. Das Nitrosamin wird in rauchender Salzsäure möglichst gelöst, durch gasförmige Salzsäure bei wenig erhöhter Temperatur

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 1726 ff. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 17—18. Vgl. daselbst [2] 45, 20. — <sup>3)</sup> Ber. 18, 912. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 854.

zerlegt, das zur staubigen Trockne eingedampfte Chlorhydrat mit einem kleinen Ueberschufs von Platinchlorid versetzt und das gebildete Platindoppelsalz so lange mit Aetheralkohol (1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Aether) gewaschen, bis das Filtrat völlig farblos ist, wodurch eine vollständige Trennung des in Aetheralkohol unlöslichen Platindoppelsalzes des Isoconiins von dem darin sehr leicht löslichen Platinsalze des Coniins erreicht wird. Die Abscheidung des Isoconiins aus dem Platindoppelsalze geschieht in gewohnter Weise. Das so gewonnene *Isoconiin*,  $C_8H_{17}N$ , bildet eine farblose, mit dem Coniin die größte Aehnlichkeit besitzende, unter 750,5 mm Druck bei 164,5° siedende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei 0° zu 0,8595 und bei 20° zu 0,8425 gefunden wurde. Der Geruch des Isoconiins ist dem des Coniins sehr ähnlich, vielleicht etwas ammoniakalischer. Das Isoconiin besitzt ein bedeutendes Drehungsvermögen des polarisirten Lichtes nach rechts, das aber doch wesentlich geringer ist, als das des Coniins. Es beträgt 8,19°, während das des Coniins früher zu 13,79° bestimmt worden ist. Das *Chlorhydrat*,  $C_8H_{17}N \cdot HCl$ , schmilzt bei 216 bis 217°. Das in Aetheralkohol unlösliche, in Wasser mässig leicht lösliche *Platindoppelsalz*,  $(C_8H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , ist dimorph und krystallisirt sowohl in rhombischen, bei 172 bis 175° schmelzenden Formen, als auch in monoklinen, bei 160° schmelzenden Krystallen. Die von D. Milch krystallographisch untersuchten rhombischen Krystalle zeigen das Axenverhältnifs  $a:b:c = 0,6955:1:0,3818$ . Beobachtete Formen sind:  $a(100) \propto \bar{P}\infty$ ;  $b(010) \propto \bar{P}\infty$ ;  $c(001) 0P$ ;  $m(110) \propto P$ ;  $v(101) \bar{P}\infty$ ;  $u(021) 2P\infty$ ;  $o(131) 3\bar{P}3$ ; gemessene Winkel:  $m:m = (110):(1\bar{1}0) = 69^\circ 38'$ ;  $m:v = (110):(101) = 66^\circ 48'$ ;  $v:v = (101):(\bar{1}01) = 57^\circ 32'$ ;  $m:u = (110):(021) = 69^\circ 41'$ ;  $v:u = (101):(021) = 45^\circ 48'$ ;  $u:b = (021):(110) = 37^\circ 40'$ ;  $o:b = (131):(010) = 45^\circ 17'$  appr. Die Krystalle sind lang säulenförmig nach der Verticale, von den übrigen Formen ist  $v(101)$  am grössten ausgebildet, und  $a(100)$ ,  $b(010)$  und  $c(001)$  treten nur als schmale Abstumpfungen auf. Gegen Goldchlorid, Jodcadmiumkalium, Pikrinsäure und Sublimat verhält sich das Isoconiin genau ebenso wie das Coniin. Dafs das Isoconiin nicht mit dem bis jetzt noch unbekannten r-Isopropylpiperidin identisch ist, wurde dadurch nachgewiesen, dafs das Isoconiinchlorhydrat durch Destillation mit Zinkstaub im Ueberschufs in die Pyridinbase übergeführt und ihre Identität mit der aus dem r-Coniin in gleicher Weise entstehenden Base nachgewiesen wurde. Aus dem in-Coniin entsteht durch Destillation mit Zinkstaub kein Isoconiin. Um zu entscheiden, ob die Isomerie

des Coniins und des Isoconiins auch in ihren Derivaten erhalten bliebe, wurde *Acetylconiin* durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160° dargestellt. Es ist eine unter 14 mm Druck bei 125° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,9616 bei 16° und hat ein Drehungsvermögen von 34,2°. Das nach dem Vorgange von Schotten-Baum<sup>1)</sup> gewonnene *Benzoylconiin* besitzt das spec. Gew. 1,0534 und ein Drehungsvermögen von 37,7°. Das aus dem Isoconiin in gleicher Weise dargestellte *Benzoylisoconiin* gleicht dem Benzoylconiin vollständig, hat fast dasselbe spezifische Gewicht, nämlich 1,0613 bei 16°, dagegen ein wesentlich geringeres Drehungsvermögen von nur 29,1°. Aus dem Vergleiche der Drehungsvermögen des Benzoylconiins und des Benzoylisoconiins ergibt sich ferner, daß das Isoconiin nicht als ein Gemenge von r-Coniin und in-Coniin angesehen werden darf. Ebenso wie das Coniin liefert auch das  $\alpha$ -*Pipecolin* bei der Destillation seines Chlorhydrats mit Zinkstaub eine Base, welche neben regenerirtem  $\alpha$ -r-Pipecolin noch eine schwächer drehende, dem Isoconiin entsprechende Isoverbindung enthält, deren Isolirung aber noch nicht gelungen ist. Bezüglich der von Ladenburg aus diesen Versuchen gezogenen theoretischen Schlusfolgerungen muß auf den Originalbericht verwiesen werden. — Im Weiteren theilt A. Ladenburg<sup>2)</sup> noch mit, daß es ihm jetzt gelungen ist,  $\beta$ -*Pipecolin* durch Weinsäure in eine schwach linksdrehende und eine schwach rechtsdrehende Base zu spalten. Wt.

Bezüglich der Polemik von A. Ladenburg<sup>3)</sup> und L. Simon<sup>4)</sup> über das Isoconiin und den asymmetrischen Stickstoff muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden. Wt.

Fr. Jacobi und C. Stöhr<sup>5)</sup> berichteten über die Darstellung von Homoconiin ( $\alpha$ -Isobutylpiperidin). Sie erhielten das *Homoconiin*,  $C_{19}H_{19}N$ , durch Behandeln des schon von C. Stöhr<sup>6)</sup> früher beschriebenen  $\alpha$ -Isobutylpyridins in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium. Die Reinigung der so gewonnenen Verbindung geschieht am besten durch das jodwasserstoffsäure Salz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die reine Base stellt eine farblose, wasserklare, dem natürlichen Coniin zum Verwechseln ähnlich riechende Flüssigkeit dar, welche auch bezüglich ihrer Löslichkeit in Wasser genau das gleiche Verhalten zeigt, wie das Coniin selbst. Ihr Siedepunkt liegt aber

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, S. 1368; Ber. 17, 2549. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 1069. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 801. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 949; siehe auch Ber. 26, 854. — <sup>5)</sup> Ber. 26, 949. — <sup>6)</sup> JB. f. 1890, S. 953 ff.

wesentlich höher, bei 181 bis 182°. Das spezifische Gewicht wurde zu 0,8583 bei 0° gefunden, auf Wasser von 4° bezogen. Das Homoconiin löst sich leicht in Alkohol und Aether und ist mit Wasserdämpfen ebenso leicht flüchtig, wie das Coniin. Das *Chlorhydrat*,  $C_9H_{19}N \cdot HCl$ , krystallisirt aus Benzol in zarten, farblosen, bei 194 bis 195° ohne Zersetzung schmelzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether wenig löslichen Nadeln. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ , bildet, aus concentrirter, wässriger Lösung krystallisirt, feine Nadelchen, aus verdünnter wässriger Lösung fällt es in tafelförmigen, gut ausgebildeten, an der Luft verwitternden Krystallen aus. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und schmilzt in wasserfreiem Zustande unter Zersetzung bei 186 bis 187°. Das *Jodhydrat*,  $C_9H_{19}N \cdot HJ$ , wird in langen, glänzenden Nadeln oder Prismen erhalten, die bei 208 bis 209° schmelzen und in absolutem Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das *Jodcadmiumsalz*,  $(C_9H_{19}N \cdot HJ)_2CdJ_2$ , besitzt analoge Zusammensetzung wie das betreffende Coniinsalz. Es krystallisirt aus Wasser entweder in mehrere Centimeter langen, prismatischen Nadeln oder in schön ausgebildeten, lebhaft glänzenden, dem monosymmetrischen System angehörenden Prismen. Es ist auch in Alkohol leicht löslich und schmilzt ohne Zersetzung bei 131 bis 132°. Das Homoconiin besitzt ebenso wie das Coniin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, kann also in zwei optisch active Isomere gespalten werden; in obiger Base liegt demnach die racemische Form vor. Wt.

J. F. Eykman<sup>1)</sup> suchte durch optisch refractometrische Untersuchung des *n-Methyltetrahydropicolins* von A. Lipp und Vergleichung desselben mit dem Methyl- $\alpha$ -Pipicolin, sowie ferner durch die optisch refractometrische Untersuchung des mit dem Tropin isomeren *n-Methyltetrahydro- $\alpha$ -Oxäthylpyridins* von A. Lipp und des *Pseudotropins* von O. Hesse nachzuweisen, dafs weder im Tropin noch im Pseudotropin ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar vorhanden ist, wie es Ladenburg<sup>2)</sup> annimmt. Wt.

A. Cossa. Die Anderson'sche Reaction<sup>3)</sup>. — Werden die Platinchloridverbindungen der salzsauren Pyridinbasen mit Wasser gekocht, so verlieren sie 2 Mol. Salzsäure und gehen in Chloride der Platinpyridinbasen,  $Cl_2Pt(C_nH_{2n-5}N)_2Cl_2$ , über (Anderson'sche Reaction<sup>4)</sup>). *Pyridinchloroplatin* kann man erhalten, wenn man ein Gemisch einer concentrirten Lösung von Kaliumchloroplatin

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1400. — <sup>2)</sup> Siehe diesen JB., S. 1747 ff.; Ber. 26, 1060. —

<sup>3)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 332—335. — <sup>4)</sup> JB. f. 1855, S. 553.

mit einer ebenfalls concentrirten, schwach angesäuerten Lösung von Pyridinchlorid stark abkühlt. Das abgeschiedene krystallinische Chloroplatinat verliert nun beim Kochen mit Wasser ebenfalls 2 Mol. Salzsäure und es scheidet sich eine mikrokrySTALLINISCHE Substanz ab, die mit *Platososemipyridin*,  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2$ , identisch ist. Wird Pyridinchloroplatinat auf  $130^\circ$  erhitzt, so verliert es 2 Mol. Salzsäure und liefert ein gelbes Pulver, das die Zusammensetzung der Anderson'schen Platinosoverbindung besitzt. Auch beim längeren Stehen der wässerigen Lösung des Pyridinchloroplatinats bildet sich die Anderson'sche Platinosoverbindung neben dem Doppelsalz  $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl})_2 \cdot \text{PtCl}_2$ . Wird die Anderson'sche Platinosoverbindung mit Königswasser oder mit Permanganat und Salzsäure behandelt, so addirt sie wieder zwei Atome Chlor. Sd.

A. Einhorn und A. W. Gilbody. Ueber die Einwirkung von Chloral auf Messeler Pyridinbasen<sup>1)</sup>. — In den Rohbasen der Destillationsproducte des bituminösen Schiefers von Messel bei Darmstadt konnten vermittelst der Chloralcondensationsproducte<sup>2)</sup>  $\alpha$ -Picolin und  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Lutidin nachgewiesen werden.  $\alpha$ -Picolin war in der bis  $137^\circ$  siedenden Fraction, das Lutidin in der von  $137$  bis  $160^\circ$  siedenden Fraction der Rohbasen enthalten. Das  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Picolyl- $\omega$ -trichlor- $\alpha$ -oxypropan ( $\alpha$ - $\alpha_1$ -Lutidinchloral) bildet, aus dem Chlorhydrat mittelst Soda abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt, anscheinend monosymmetrische, farblose Blättchen vom Schmelzp.  $102^\circ$ ; es ist in heißem Wasser leichter als in kaltem löslich, liefert ein bei  $132,5^\circ$  schmelzendes, in würfelförmigen Krystallen (doppelbrechend) sich ausscheidendes Chlorhydrat,  $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{ONCl}_3 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{O})$ , ein aus Alkohol in kleinen Blättchen krystallisirendes, bei  $113,5^\circ$  schmelzendes bromwasserstoffsaurer Salz und ein Platindoppelsalz, welches aus Alkohol in orangefarbenen, prismatischen Blättchen vom Schmelzp.  $210^\circ$  (unter Zersetzung) krystallisirt. Das Golddoppelsalz der Base bildet gelbe, durchsichtige Nadeln, welche bei  $165^\circ$  schmelzen. Ein Vergleich der Base und ihrer Salze mit dem Condensationsproduct aus reinem  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Lutidin und Chloral und dessen Salzen ergab die Identität der beiden Producte (das aus  $\alpha$ - $\alpha'$ -Lutidin hergestellte Product schmilzt bei  $105,5^\circ$ , dessen Chlorhydrat bei  $134^\circ$ , deren Platinsalz bei  $210^\circ$  und deren Goldsalz bei  $165^\circ$ ). — Kocht man das  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Lutidinchloral mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht die aus Alkohol in rautenförmigen Tafeln krystalli-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1414–1422. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 265, 208.

sirende  $\alpha$ - $\alpha_1$ -*Picolylacrylsäure*,  $C_9H_9NO_2$ , welche in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem Wasser und in Benzol löslich ist, bei  $169,5^\circ$  schmilzt und beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt. Die Säure giebt mit Metallen (*Baryum*-, *Calcium*- und *Silbersalz*) und mit Säuren (*salzsaure Salz*, Blättchen vom Schmelzpt.  $234^\circ$ ) Salze. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt aus Wasser in glänzenden, kleinen Krystallen, welche bei  $231^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. — Beim Verseifen des  $\alpha$ - $\alpha_1$ -Lutidinchlorals mit kohlensauren Alkalien entsteht die  $\alpha$ - $\alpha'$ -*Picolyl- $\alpha$ -oxypropionsäure* ( $\alpha$ - $\alpha_1$ -*Picolyl- $\alpha$ -milchsäure*),  $C_9H_{11}NO_3$ , deren *Kupfersalz*,  $(C_6H_6N \cdot CH_2 \cdot COH \cdot CO_2)_2 \cdot Cu \cdot CuO + 1\frac{1}{2} H_2O$ , beim Eindampfen der wässrigen Lösung in grünen Blättchen sich ausscheidet. Die freie Säure bildet sehr kleine, viereckige Krystalle, welche bei  $166^\circ$  schmelzen. Das *Platindoppelsalz* der Säure schmilzt bei  $185^\circ$ , das *Golddoppelsalz* ( $C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$ ) beginnt schon bei  $100^\circ$  in seinem Krystallwasser theilweise zu schmelzen, schmilzt aber vollständig erst bei  $143$  bis  $144^\circ$  unter Abscheidung von Gold.

Sd.

W. Marckwald. Ueber Amido- und Nitroderivate des Pyridins <sup>1)</sup>. —  $\alpha'$ -Chlornicotinsäure setzt sich mit Ammoniak bei  $170^\circ$  glatt um in  $\alpha'$ -*Amidonicotinsäure*,  $C_6H_6N_2O_2$ , welche sich beim Eindampfen in verfilzten Nadelchen abscheidet und aus viel siedender, verdünnter Essigsäure umkrystallisirt werden kann. Die Säure schmilzt erst weit über  $300^\circ$  und ist in allen neutralen Lösungsmitteln schwer löslich. Mit Basen und Säuren bildet sie zum Theil schön krystallisirende Salze. Beim Erhitzen in der Retorte zerlegt sich die Säure zum größten Theil in Kohlensäure und  $\alpha$ -*Amidopyridin*,  $C_5H_6N_2$ , welches bei  $56^\circ$  schmilzt und bei  $204^\circ$  siedet. Diese Base ist fast in allen Lösungsmitteln leicht, nur in Ligroin schwer löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in Blättchen aus. — Die  $\alpha'$ -Amidonicotinsäure kann durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und Zugießen der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure in eine *Nitroamidonicotinsäure*,  $C_6H_5N_3O_4$ , übergeführt werden. Diese Nitrosäure ist in concentrirten Säuren leicht, in sehr verdünnten, sowie in Wasser und fast allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Sie bildet mikroskopische, gelbe Kryställchen, die gegen  $280^\circ$  schmelzen, aber schon unter dieser Temperatur sublimiren. Mit Basen bildet die Nitrosäure meist schwer lösliche, zum Theil gut krystallisirende Salze.

Sd.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2187—2189.



S. Ruhemann<sup>1)</sup> berichtete im Hinblick auf die Arbeit von ihm und Morrel<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Ammoniak auf Glutaconsäure Aethyläther über die *Bildung von  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -dihydroxypyridin durch Einwirkung von Ammoniak auf den Benzylglutaconsäure-Aethyläther*. Er stellte Benzylglutaconsäure nach den Angaben von Conrad und Guthzeit<sup>3)</sup> durch Erhitzen von Benzyl dicarboxyglutaconsäure-Aethyläther mit Aetznatron und Ansäuern mit Salzsäure dar. Der Schmelzpunkt derselben wurde bei 149 bis 150° und nicht, wie Conrad und Guthzeit (l. c.) angeben, bei 145° gefunden. Durch Erhitzen ihrer Lösung in absolutem Alkohol mit Schwefelsäure wurde sie in den *Benzylglutaconsäure-Aethyläther*,  $C_{16}H_{20}O_4$ , übergeführt, welcher ein dickes, gelbes, unter 10 mm Druck bei 203 bis 204° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,0854 bei 13° darstellt und beim Erhitzen mit einer concentrirten, wässerigen Ammoniaklösung im geschlossenen Rohre auf 100° in *Benzyl dihydroxypyridin*,  $C_{15}H_{11}NO_2$ , übergeht. Dasselbe krystallisirt in glitzernden, bei 184° schmelzenden, in Wasser und Aether unlöslichen, in siedendem Alkohol löslichen Tafeln. Es löst sich auch in siedender Salzsäure und das beim Erkalten der Lösung ausfallende *salzsaure Salz* bildet farblose Prismen. Das Benzyl dihydroxypyridin zu Benzylpyridin zu reduciren, gelang nicht. Das beim Schütteln einer Lösung von Benzyl dihydroxypyridin in verdünnter, 10 proc. Kalilauge mit Benzoylchlorid entstehende *Dibenzoyl dihydroxybenzylpyridin* krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 164° schmelzenden Nadeln. Von Salzen des Benzyl dihydroxypyridins ist das *Natriumsalz* besonders charakteristisch; es ist in Wasser sehr leicht löslich und fällt aus der Lösung auf Zusatz von Aetznatron im Ueberschufs in Rosetten aus. Die Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid weisse, beim Stehen roth werdende Niederschläge, mit Kupfersulfat ein bläulichgrünes Salz, mit Silbernitrat einen gelben, bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzenden Niederschlag. Eine Lösung von Benzyl dihydroxypyridin in Ammoniak färbt sich beim Stehen an der Luft roth und nach kurzer Zeit scheidet sich aus der Lösung ein metallisch glänzender Farbstoff aus, welcher im Stande ist, Seide und Wolle zu färben. Beim Zusatz von Eisenchlorid oder Platinchlorid zu einer Lösung des Benzyl dihydroxypyridins in Alkali oder Salzsäure fällt ein gelber Farbstoff aus, welcher kein Metall enthält. *Wt.*

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 259. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 1702. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, S. 1145 ff.

S. Ruhemann<sup>1)</sup> hat seine und R. S. Morrell's Untersuchung<sup>2)</sup> über die *Bildung von Pyridinderivaten aus ungesättigten Säuren* fortgesetzt. Er erhielt den *Methyldicarboxyglutaconsäure-Aethyläther*,  $C_{16}H_{24}O_8$ , gemäß den Angaben von Conrad und Guthzeit<sup>3)</sup> sowie von Guthzeit und Dressel<sup>4)</sup> durch Erhitzen der Natriumverbindung des Dicarboxyglutaconsäure-Aethyläthers mit einem Ueberschuß von Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 170 bis 180° als dickes, unter 16 mm Druck bei 210° ohne Zersetzung siedendes Oel vom spec. Gew. 1,1238 bei 12°. In Berührung mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak geht derselbe in den schon früher (l. c.) beschriebenen Amidoäthylendicarboxylsäure-Aethyläther und in das schon von P. Henry<sup>5)</sup> gewonnene, in farblosen, bei 207 bis 208° schmelzenden Prismen krystallisirende Methylmalonamid über. Beim Erhitzen desselben mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Wasser erhält man den bei 195 bis 196° siedenden Methylmalonsäure-Aethyläther,  $CH_3CH(COOC_2H_5)_2$ , und den auch schon früher (l. c.) beschriebenen *Phenylpyrazolon-carboxylsäure-Aethyläther*,  $C_6H_5N(-CO-C-COOC_2H_5, -NH-CH)$ , von

welchem noch nachzutragen ist, daß er in Schwefelkohlenstofflösung mit Brom ein sehr leicht zersetzliches, gelbes, krystallinisches Additionsproduct liefert und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung giebt. Durch einstündiges Kochen mit 50 proc. Natronlauge im Ueberschuß und Ansäuern mit Salzsäure wird der Methyldicarboxyglutaconsäure-Aethyläther in die Methylglutaconsäure,  $C_6H_8O_4$ , übergeführt, deren Schmelzpunkt nicht gemäß den Angaben von Conrad und Guthzeit (l. c.) bei 137°, sondern bei 138 bis 140° gefunden wurde. Dieselbe wird durch drei- bis vierstündiges Erhitzen in absolut alkoholischer Lösung in den ein farbloses, unter 12 mm Druck bei 136 bis 138° und unter gewöhnlichem Druck bei 244 bis 246° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,0390 bei 16° darstellenden *Methylglutaconsäure-Aethyläther*,  $CH[=CHCOOC_2H_5, -CH(CH_3)COOC_2H_5]$ , umgewandelt, welcher in Berührung mit concentrirtem wässerigem Ammoniak in das *p-Methyl-α-α'-dihydroxypyridin*,  $C_6H_7NO_2$ , übergeht. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen, unter Zersetzung bei 190 bis 191° schmelzenden, in Alkalien und siedendem Alkohol leicht, in siedendem Wasser ziemlich löslichen

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 874. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 1702 ff.; f. 1892, S. 1839 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1884, S. 1145 ff. — <sup>4)</sup> JB. f. 1890, S. 1491 ff. u. 1650 ff.; f. 1891, S. 1766 ff. — <sup>5)</sup> JB. f. 1889, S. 639.

Nadeln, es hat sowohl basische, als auch saure Eigenschaften und giebt in ammoniakalischer Lösung in Berührung mit der Luft einen blauen Körper, welcher sich dem aus dem Benzyl-dihydroxypyridin (siehe vorstehendes Referat) gebildeten Körper analog verhält. Eisenchlorid giebt mit Methyldihydroxypyridin in wässriger oder alkoholischer Lösung einen in Alkali löslichen gelben Niederschlag, welcher aus dieser Lösung auf Zusatz von Säuren wieder ausfällt. Durch Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom wird das Methyldihydroxypyridin zu  $\beta$ -Picolin reducirt. Der *Aethyldicarboxyglutaconsäure-Aethyläther*, welcher gemäß den Angaben von Guthzeit und Dressel (l. c.) durch Erhitzen der Natriumverbindung des Dicarboxyglutaconsäure-Aethyläthers mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre auf 170 bis 180° dargestellt wurde, bildet ein unter 11 mm Druck bei 203 bis 204° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,1123 bei 12° und wird durch concentrirtes, wässriges Ammoniak in Amidoäthylendicarboxylsäure-Aethyläther und das schon von P. Henry (l. c.) beschriebene, in farblosen, bei 210° schmelzenden Prismen krystallisirende *Aethylmalonamid*,  $C_5H_{10}N_2O_2$ , übergeführt. Beim Behandeln des Aethyldicarboxyglutaconsäure-Aethyläthers mit Phenylhydrazin bei Gegenwart von Wasser erhält man Aethylmalonsäure-Aethyläther und das oben beschriebene Pyrazolonderivat. Durch Erhitzen mit concentrirter wässriger Natronlauge und Zersetzen der Lösung mit Salzsäure wurde der Aethyldicarboxyglutaconsäure-Aethyläther in die Aethylglutaconsäure umgewandelt und diese in gewohnter Weise ätherificirt. Der so gewonnene *Aethylglutaconsäure-Aethyläther*,  $CH[-CH(C_2H_5)COOC_2H_5, =CHCOOC_2H_5]$ , bildet ein farbloses, unter 12 mm Druck bei 130 bis 132° siedendes Oel vom spec. Gew. 1,0227 bei 12°, und wird durch Erhitzen mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° in das *Aethyldihydroxypyridin*,  $C_7H_9NO_2$ , übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 175 bis 176° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzenden, in heißem Wasser, Alkohol und Alkalien leicht löslichen Nadeln. Die ammoniakalische Lösung desselben wird durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Aethyldihydroxypyridin mit Eisenchlorid erhält man eine in Wasser nicht, in Alkohol schwer lösliche, gelbe *Verbindung* von der Formel  $C_{14}H_{16}O_4N_2$ , welche aus siedendem Eisessig in Nadeln krystallisirt, welche nicht schmelzen, aber bei 170° zu verkohlen beginnen. Die Verbindung bildet sich aus 2 Mol. Aethyldihydroxypyridin unter Austritt von 2 Wasserstoffatomen.

Wt.

S. Ruhemann<sup>1)</sup> wies im Verfolg seiner Untersuchungen<sup>2)</sup> über die *Dihydroxyppyridine* darauf hin, daß dieselben die Hydroxylgruppen in derselben Stellung im Pyridinkern enthalten, wie das Resorcin in dem Benzolring, und daß ihr Verhalten überhaupt demjenigen des Resorcins überraschend ähnlich ist. Wie das Resorcin durch Phtalsäureanhydrid in das Fluorescein übergeführt wird, so entstehen unter der Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf die Dihydroxyppyridine die analogen Phtaleine, deren alkalische Lösungen eine rothe Farbe und blaugrüne Fluorescenz zeigen. Auf Zusatz von Eisenchlorid zu den wässrigen oder salzsauren Lösungen der Pyridinverbindungen bilden sich in Wasser unlösliche, gelbe Farbstoffe, welche aus Eisessig in zu Gruppen vereinigten Nadeln krystallisiren. Während Resorcin mit Ammoniak einen an der Luft sich grün und dann indigoblau färbenden Körper liefert, scheiden sich aus den ammoniakalischen Lösungen der Dihydroxyppyridine unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei gleichzeitigem Erhitzen auf dem Wasserbade, blaue Farbstoffe ab. Dieselben entstehen ebenfalls beim schwachen Erwärmen der Lösungen mit wenig Wasserstoffsuperoxyd. Die Farbstoffe sind cantharidenglänzende Substanzen, welche sich in Wasser wenig, in Alkohol leicht mit blauer Farbe lösen. In Eisessig lösen sie sich mit rothbrauner Farbe und werden aus der Lösung durch Ammoniak wieder ausgefällt. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind diese Körper dem Lakmoid und Orcein analog zusammengesetzt. Ebenso wie auf Resorcin wirkt auch Brom auf die Dihydroxyppyridine ein. So wurde beim Versetzen einer Lösung von Methyl-dihydroxy-pyridin in concentrirter Salzsäure mit Bromwasser *Dibrommethyl-dihydroxy-pyridin*,  $C_5H_3Br_2NO_2$ , in gelben, bei  $145^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Nadeln erhalten. Es löst sich unverändert in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, ebenso wird es von verdünnter Kalilauge aufgenommen und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Beim Kochen mit Wasser oder Alkali erleidet es aber Zersetzung. Wt.

Ad. Claus und E. Pychlau. Zur Kenntniß der  $\gamma$ -Bromnicotinsäure<sup>3)</sup>. — Ad. Claus und E. Pychlau haben die Untersuchung der  $\gamma$ -Bromnicotinsäure fortgesetzt. Ueber ihre Darstellung ist schon früher<sup>4)</sup> berichtet. Sie ist in kaltem Wasser

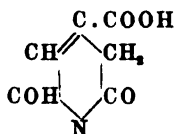
<sup>1)</sup> Ber. 26, 1559. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. J. 63, 259, 874; siehe diesen JB., S. 1759 ff. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 414–420. — <sup>4)</sup> Daselbst [2] 45, 232; E. Pychlau, Inaug.-Diss., Freiburg i. B. 1891.

wenig, dagegen in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol in der Hitze, sowie auch in Eisessig leicht, in Petroläther nicht löslich, schmilzt im wasserfreien Zustande bei  $183^{\circ}$ , bildet farblose, platten- oder säulenförmige, meist zu Sternen und Kreuzen gruppirte, glasglänzende Krystalle und sublimirt ohne Zersetzung zu langen, blaßgelben, rechteckigen Säulen und Tafeln. Das *Ammoniumsalz*,  $C_5H_3BrNCOONH_4$ , wird in blaßgelben, in Wasser leicht löslichen, strahlig gruppirten, seideglänzenden, wasserfreien Krystallaggregaten erhalten, welche aus mikroskopischen, dünnen, langen Blättern bestehen. Das *Natriumsalz*,  $C_5H_3BrNCOONa \cdot H_2O$ , stellt eine blaßgelbe, bernsteinähnliche, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse dar. Das *Kaliumsalz*,  $C_5H_3BrNCOOK \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , wird in Form einer in Wasser sehr leicht löslichen, undeutlichen Krystallmasse gewonnen. Das *Calciumsalz*,  $(C_5H_3BrNCOO)_2Ca \cdot 2H_2O$ , krystallisirt in blaßgelben, glänzenden, meist sternförmig gruppirten, in Wasser ziemlich löslichen Säulen und Prismen mit charakteristischem Habitus. Das *Baryumsalz*,  $(C_5H_3BrCOO)_2Ba \cdot 4H_2O$ , bildet feine, meist zu dichten Büscheln vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln und Säulchen. Das *Silbersalz*,  $C_5H_3BrNCOOAg$ , ist ein weißer, schwerer, krystallinischer Niederschlag. Das *Kobaltsalz*,  $(C_5H_3BrNCOO)_2Co \cdot H_2O$ , krystallisirt in schönen, glänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen, rothen Plättchen und Prismen. Das *Nickelsalz*,  $(C_5H_3BrNCOO)_2Ni \cdot 2H_2O$ , bildet schöne, in Wasser leicht lösliche, hellgrüne, octaëderähnliche Krystalle. Das *Kupfersalz* wird als schwerer, krystallinisch körniger, in Wasser unlöslicher, 3 bis 4 Mol. Krystallwasser enthaltender, dunkelgrüner Niederschlag erhalten. Die früher<sup>1)</sup> als  $\beta$ -Bromnicotinsäure beschriebene, bei  $275^{\circ}$  schmelzende Verbindung erwies sich als *bromwasserstoffsaurer Salz der Nicotinsäure*,  $C_5H_4NCOOH \cdot HBr$ . Eine  $\beta$ -Bromnicotinsäure konnte bis jetzt auf keine Weise gewonnen werden. Das *bromwasserstoffsaurer Salz der  $\gamma$ -Bromnicotinsäure*,  $C_5H_3BrNCOOH \cdot HBr$ , bildet schwach gelblich gefärbte, in kaltem Wasser nicht lösliche, bei  $243^{\circ}$  schmelzende, nadelförmige, meist zu warzenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle, welche zu schönen, farblosen, glänzenden Nadelchen sublimiren.

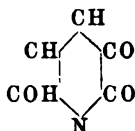
Wt.

W. J. Sell und T. H. Easterfield. On citrazinic acid<sup>2)</sup>. — Der von Behrmann und Hoffmann zuerst dargestellten *Citrazinsäure* geben Verfasser die Formel

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 45, 233. — <sup>2)</sup> Chem. News 68, 223.



die tautomer mit der ihr von ihren Entdeckern gegebenen Formel ist. Verfasser begründen ihre Auffassung durch folgende That-  
sachen: 1. Citrazinsäure, gewissermaßen ein Condensationsproduct  
von Aconitamid, läßt sich leicht in *Aconitsäure* zurückverwandeln.  
— 2. Nur zwei Arten Salze sind von ihr bekannt:  $\text{C}_6\text{H}_4\text{M}'\text{NO}_4$   
und  $\text{C}_6\text{H}_3\text{M}'_2\text{NO}_4$ . — 3. Chlor (und ebenso Brom) liefern Tri-  
substitutionsproducte. Von den Chloratomen lassen sich zwei  
weit leichter wieder entfernen, als das dritte. — 4. Diazobenzol-  
chlorid reagirt mit Citrazinsäure unter Bildung einer *Phenyl-  
hydrazo(?) citrasinsäure*,  $\text{C}_6\text{H}(\text{OH})\text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{COOH} \cdot \text{N} \cdot \text{HC}_6\text{H}_5$ . —  
5. Einwirkung von salpetriger Säure verwandelt die Citrazinsäure  
in eine Isonitrosoverbindung, die beim Erwärmen mit verdünnter  
Schwefelsäure unter Kohlensäureentwicklung in ein in Alkali  
mit blauer Farbe lösliches *Chinhydroketopyridin*:



übergeht. Letzteres liefert bei der Oxydation das entsprechende  
*Chinoketopyridin*. Rh.

M. J. Boësen. Sur un sel acide de cuivre de l'acide  
quinoléique<sup>1)</sup>. — Durch Kochen des neutralen chinolinsäuren  
Kupfers mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 erhielt der Ver-  
fasser ein saures Salz von der Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{CuN}_2\text{O}_8$   
+  $\text{H}_2\text{O}$ . Himmelblaue, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sich  
bei 258° schwärzen. Bei 15° erfordert 1 Thl. des Salzes zur Lö-  
sung 4320 Thle. Wasser. v. N.

H. Decker. Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jod-  
alkylate des Pyridins und ähnlicher Basen<sup>2)</sup>. — Anschliessend  
an frühere Untersuchungen<sup>3)</sup> wurde die Einwirkung von Natron-  
lauge und Ferricyankalium auf Jodalkylate des Pyridins, Chino-  
lins und Isochinolins studirt; in allen Fällen wurden analoge  
Körper erhalten. Pyridinjodmethylat lieferte das *n-Methyl- $\alpha$ -  
pyridon* (Siedep. 250°), Pyridinjodäthylat das *n-Aethyl- $\alpha$ -pyridon*

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 253—254. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [N. F.]  
47, 28—44. — <sup>3)</sup> Ber. 25, 443; JB. f. 1892, S. 1225 ff.

(Siedep. 249 bis 250°), Chinolinjodmethylat das *n*-Methyl- $\alpha$ -chinolin (Schmelzp. 72°, Siedep. 324° unter 728 mm Druck) und Chinolinjodäthylat das *n*-Aethyl- $\alpha$ -chinolin (Siedep. 316 bis 318°, krystallisirt schwer). Aus dem Jodmethylat des Isochinolins wurde auf gleiche Weise ein *n*-Methylisochinolon gewonnen, welches in Würfeln vom Schmelzp. 38 bis 40° krystallisirt und bei 318 bis 320° unter Zersetzung siedet. Es schließt sich in seinen Eigenschaften und in seinem Verhalten den entsprechenden Isomeren an. Es ist in Wasser etwas leichter löslich, entfärbt Permanganat nach einigen Secunden, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und mit Jodwasserstoff einen geringen, braunen Niederschlag. Beim Erwärmen mit Kali wird es angegriffen. Das Chlorhydrat ist selbst in überschüssiger Säure leicht löslich. Das Platinchloriddoppelsalz,  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}(\text{CH}_3)\text{ClH}]_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet zersetzliche, gelbe, würfelförmige Krystalle. Nitroisochinolinjodmethylat giebt bei der Behandlung mit Natronlauge und Aether auffallende Farbenerscheinungen; in Gegenwart von Ferricyanalkalium entsteht daraus das *n*-Methylnitroisochinolon, welches aus heissem Wasser in langen, dünnen, gelben, wasserhaltigen Nadeln, aus Aether, Benzol und Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 120° (unscharf) krystallisirt. Es besitzt bitteren Geschmack und angenehmen Geruch. Beim Erhitzen sublimirt es in gelben Blättchen. Das Platindoppelsalz schmilzt unter Zersetzung bei 165 bis 170°. — In einzelnen Fällen wurde der Oxydationsproceß titrimetrisch verfolgt. *Sd.*

C. Stöhr und M. Wagner. Ueber methyilirte Dipyridyle<sup>1)</sup>. — Durch Behandlung mit metallischem Natrium kann  $\beta$ -Methyldipyridin in die entsprechende Dipyridylbase übergeführt werden, indem die beiden Pyridinkerne durch die  $\gamma$ -Kohlenstoffatome unter Eliminirung des mit letzteren verbundenen Wasserstoffs verkettet werden. Der ausgeschiedene Wasserstoff wird aber nicht frei, sondern wird zur Hydriung eines Theiles der Pyridinbase benutzt. Ausserdem bilden sich bei der Reaction noch zahlreiche andere, nur theilweise bekannte Producte. Das  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyldipyridyl bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle, die bei 125° schmelzen und bei 293° unter gewöhnlichem Druck siedend (corr. Siedep. ca. 301°). Das specifische Gewicht ist gröfser als das des Wassers. Zur Charakterisirung der Base werden folgende Derivate dargestellt:  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{AuCl}_3$ ;

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [N. F.] 48, 1—16.

$C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2 HCl \cdot 4 HgCl_2$ ;  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2 [C_6H_2(NO_2)_3OH]$ ;  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2 CH_3J$ ;  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2 CH_3J + CdJ_2$ ;  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2 CH_3Cl$ ;  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2 CH_3Cl + PtCl_4$ ;  $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2 CH_3Cl + 4 HgCl_2$ . Behufs Aufklärung seiner Constitution wurde das  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyldipyridyl der Oxydation unterworfen, wobei 1 proc. Kaliumpermanganatlösung benutzt wurde. Hierbei entstand die Dipyridyl- $\beta$ - $\beta$ -dicarbonsäure, die sich aus ihrer wässerigen Lösung in kleinen, lebhaft glänzenden Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser abscheidet. Durch Erhitzen mit Eisessig geht die Säure in  $\gamma$ - $\gamma$ -Dipyridyl über. — Durch Reduction mit Natrium konnte das biscundäre  $\beta$ - $\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ - $\gamma$ -dipiperidyl erhalten werden, welches eine Kette von vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen enthält. Die Base stellt ein wasserklares, stark lichtbrechendes Oel vom Siedep. 291 bis 292° (corr. 299 bis 300°) dar, das sich bei mehrtägigem Stehen in verschlossenen Gefäßen in groÙe, prismatische, sehr leicht zerfließliche Krystalle verwandelt. Von Derivaten wurden dargestellt:  $C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2 HCl$ ;  $C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2 HCl \cdot PtCl_4 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ ;  $C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2 HCl \cdot 4 HgCl_2$ ;  $C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2 HJ \cdot CdJ_2$  und das Nitrosamin.

Hs.

Franz Schranzhofer. Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure<sup>1)</sup>. — Entsprechend den Roser'schen Angaben<sup>2)</sup> über die Darstellung der Apophyllensäure durch Behandlung von Cinchomeronsäure mit überschüssigem Jodmethyl unter Druck studirte der Verfasser die Producte der Einwirkung von je 5 g Jodmethyl und 30 g Methylalkohol auf 2 g Papaverinsäure bei 18- bis 19stündigem Erhitzen auf 100°. Durch Aceton wurden die Jodide in zwei Partien getrennt: Die schwer lösliche Substanz (A) erwies sich nach Entjoden mit Chlorsilber und vielfachem Umkrystallisiren aus Wasser als das *Methylbetain der Papaverinsäure* ( $\alpha$ -Veratroylapophyllensäure); die leicht löslichen Antheile wurden nach Entjoden durch fractionirte Krystallisation aus Aceton in ein darin lösliches, farbloses *Isomeres des Methylbetains der Papaverinsäure* (B) und einen leicht löslichen *Papaverinsäuremethylester* (C) zerlegt. Substanz A krystallisirt in rhomboiden, durchsichtigen Täfelchen von gelber Farbe mit 1 Mol. Krystallwasser,  $C_{17}H_{15}NO_7 + H_2O$ . Schmilzt unter Aufbrausen bei 192 bis 194°. *Silbersalz*,  $C_{17}H_{14}AgNO_7$ , krystallinische, lichtempfindliche Schollen, Zersetzung bei 137°. *Barytsalz*,  $C_{14}H_{23}N_2O_{14}Ba + 6 H_2O$ , centimetergroÙe, grünlichgelbe Prismen. *Chlorhydrat*,  $C_{17}H_{15}NO_7 \cdot HCl + H_2O$ , citronengelbe Säulchen,

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 14, 521—535 u. 597. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 234, 116.



die bei 182 bis 184° unter Gasentwicklung schmelzen. *Normales Platindoppelsalz* gelang es nicht darzustellen. Durch Kochen mit Barytwasser geht die Substanz A wahrscheinlich in das neutrale Baryumsalz eines Methylammoniumhydroxydes der Papaverinsäure,  $C_{17}H_{13}NO_8Ba + 6aq.$ , über; dasselbe enthält 6 Mol. Krystallwasser, von denen bei 120° nur 5 weggehen. Feine, glänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Bei dieser Einwirkung entstehen Producte tiefergehender Spaltung, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Substanz B,  $C_{17}H_{13}NO_7$ . Weiße Nadeln, Schmelzp. 195 bis 197° unter Gasentwicklung. In Aceton, Essigäther und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, schwer löslich in Wasser. *Barytsalz*,  $C_{17}H_{13}NO_7Ba$ , weiße, ziemlich schwer lösliche Nadeln. Mit Schwefelsäure versetzt, liefert es einen nicht näher untersuchten, bei 222 bis 225° schmelzenden Körper. Substanz C,  $C_{18}H_{17}NO_7$ , bildet Aggregate weißer Tafeln, Schmelzp. 122 bis 124°. In Aceton und Essigäther sehr leicht löslich. Unlöslich in Soda. Durch Kochen mit Wasser, zweckmäßig unter Zusatz von Salzsäure, wird sie zum Methylbetain der Papaverinsäure verseift. Durch verdünnte Kalilauge geht sie in einen bei 222° schmelzenden Körper über.

v. N.

Ad. Claus. Zur Kenntniss des Papaverinäthylbromids<sup>1)</sup>. — Die Untersuchung wurde veranlaßt durch die krystallographischen Messungen von v. Foullon<sup>2)</sup>, welche von den früheren Beckenkamp's<sup>3)</sup> etwas abweichende Resultate ergaben. Neue Messungen Beckenkamp's an Krystallen, welche bei Zimmertemperatur im Exsiccator gezogen waren, ergaben die Identität mit denjenigen von v. Foullon: Krystallsystem: monoklin(?).  $a:b:c = 1,1074:1:1,6274$ ;  $\beta = 89^\circ 32'$ . Die verwitterten Krystalle des Bromäthylates des nicht gereinigten Papaverins zeigten nach Umkrystallisiren durch langsames Verdunsten der Lösung im Keller folgende Werthe: Krystallsystem: triklin.  $a:b:c = 1,1883:1:0,8811$ ;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 75^\circ 31'$ . Ob das Papaverinäthylbromid dimorph krystallisirt, oder ob die bisher als monoklin bezeichneten Krystalle nur einen anderen Habitus der triklinen Form repräsentiren, sollen die weiteren Versuche Prof. Beckenkamp's feststellen. — Verdünnte Lösungen des Papaverinäthylbromids liefern bei vorsichtiger Behandlung mit kalter 10- bis 20 proc. Natronlauge oder Silberoxyd eine farblose, in Wasser lösliche, alkalisch reagirende, in Aether unlösliche Base, welche

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 523—531. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 10, 684. — <sup>3)</sup> Zeitschr. Kryst. 12, 161.

durch Alkalien (unter Wasserentziehung) in eine andere, in Aether lösliche gelbe Form übergeführt wird, die durch Wasser wieder in die erste farblose Form übergeht. Beide Formen entsprechen nach Ansicht des Verfassers dem Ammoniumhydroxyd (in Wasser löslich) und Alkylenammonium (in Aether löslich); beide liefern mit Säuren dieselben (mit entsprechenden Alkylaten identischen) Salze. Hierdurch, wie auch durch die nunmehr festgestellte leichte Verseifbarkeit der Alkylate des Papaverins in der Kälte, steht diese Base im vollsten Gegensatz zu den Chinaalkaloiden, dem Narceïn und vor Allem zu dem Isochinolin. Diese Erscheinung erklärt der Verfasser mit dem complicirten Bau des Papaverinmoleküls, in welchem Bindungsbeziehungen vorhanden sind, die das sonst wie im Isochinolin gebundene Stickstoffatom nicht als solches zur Geltung kommen lassen, sondern ihm für bestimmte Reactionen die Wirkungsweise des Chinolinstickstoffes aufdrängen.

v. N.

A. Pinner<sup>1)</sup> hat seine Untersuchungen<sup>2)</sup> über das *Nicotin* fortgesetzt. Er fand, daß bei der Einwirkung von Brom auf Nicotin zwei Bromderivate entstehen, welchen die Formeln  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot HBr$  und  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HBr$  zukommen. Die erstere Verbindung, welche nach der Gleichung:  $C_{10}H_{14}N_2 + 10 Br + H_2O = C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot HBr + 5 HBr$  entsteht, wurde als *Dibromcotininperbromid* bezeichnet und aus ihr die Base, das *Dibromcotinin*,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$ , und aus diesem die als *Cotinin* bezeichnete Base,  $C_{10}H_{12}N_2O$ , abgeschieden. Die zweite, aus dem Nicotin nach der Gleichung:  $C_{10}H_{14}N_2 + 12 Br + 3 H_2O = C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HBr + 9 HBr$  entstehende Verbindung wurde als *Dibromticoninbromhydrat* erkannt und die aus ihr abgeschiedene Base  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$  als *Dibromticonin* und die aus dieser noch nicht dargestellte Base  $C_{10}H_{10}N_2O_2$  als *Ticonin* bezeichnet. Das *Dibromcotininperbromid*,  $C_{10}H_{10}N_2Br_2O \cdot HBr \cdot Br_2$ , wird durch Versetzen einer Lösung von Nicotin in der 5- bis 6fachen Menge Essigsäure mit der  $3\frac{1}{2}$ - bis 4fachen Menge ebenfalls in der 4- bis 5fachen Menge Essigsäure gelösten Broms unter Kühlung in monosymmetrischen, chromrothen Säulen oder in gelbrothen, flachen Nadeln erhalten. Die dem monosymmetrischen Systeme angehörenden Krystalle sind nach Messungen von Fock hemimorph. Das Axenverhältniß ist  $a:b:c = 1,1306:1:1,0197$ , der Winkel  $\beta = 70^\circ 5'$ . Beobachtete Formen sind:  $a = (100) \propto P \propto$ ;

<sup>1)</sup> Arch. Pharm. 231, 401; Ber. 26, 292 u. 765. — <sup>2)</sup> JB. f. 1892, S. 2382 ff.; Ber. 25, 2807.

$c = (001)0P$ ;  $r = (\bar{1}01) + P\infty$ ;  $m = (110)P\infty$ ;  $q = (011)P\infty$   
 und  $o = (\bar{1}12) + \frac{1}{2}P$ ; gemessene Winkel:  $a:b = (100):(001) = 70^\circ 5'$ ;  $a:r = (100):(101) = 59^\circ 10'$ ;  $m:m = (110):(110) = 86^\circ 30'$ ;  $r:m = (101):(110) = 69^\circ 25'$ ;  $q:q = (011):(011) = \text{ca. } 92^\circ$ ;  $q:r = (011):(101) = \text{ca. } 63^\circ$ ;  $o:a = (112):(100) = 84^\circ 17'$ ;  $o:r = (112):(101) = 35^\circ 6'$ . Die gelblichroth gefärbten Krystalle sind kurz prismatisch nach der Symmetrieaxe. Von den Querflächen herrschen das Orthopinacoid und das Hemidoma vor, während die Basis mehr zurücktritt. Am rechten Ende der Krystalle erscheint regelmässig nur das Prisma, bisweilen beobachtet man aber auch das Klinodoma in minimaler Ausdehnung. Am linken Ende der Krystalle treten das Klinodoma  $q$  und eine Hemipyramide  $o$  auf. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Abscheidung des freien *Dibromcotinins*,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$ , aus dem Perbromid geschieht am besten in der Weise, dass man das Perbromid in wässriger schweflicher Säure löst und die Base aus der Lösung mit Kaliumcarbonat ausfällt. Aus sehr verdünntem Alkohol krystallisirt das *Dibromcotinin* in schönen, farblosen, langen, bei  $125^\circ$  schmelzenden, in kaltem Wasser und Aether schwer, in heissem Wasser und kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem Alkohol und Chloroform sehr leicht löslichen Prismen. Seine wässrige Lösung reagirt nicht alkalisch, in Säuren ist es sehr leicht löslich und zwar ist es im Gegensatz zum Nicotin einsäurig. Das *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O.HCl$ , bildet lange, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche, beim Erhitzen sich tiefblau färbende Nadeln. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{10}H_{10}Br_2N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ , wird in langen, gelben, in Wasser wenig löslichen Nadeln erhalten, welche sich bei ca.  $200^\circ$  dunkel färben und sich, ohne selbst bei  $250^\circ$  zu schmelzen, zersetzen. Das *pikrinsaure Salz*,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O.C_6H_2(NO_2)_3OH$ , krystallisirt aus Wasser in gelben, stark glänzenden und stark lichtbrechenden, grossen, in Wasser in der Kälte wenig, in der Hitze ziemlich leicht löslichen, bei  $180^\circ$  schmelzenden Prismen. Das durch Behandeln des Dibromcotinins in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl gewonnene *Dibromcotininjodmethylat*,  $C_{10}H_{10}Br_2N_2O.CH_3J$ , bildet schwach gefärbte, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, bei  $175^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Prismen. Um von dem Dibromcotinin zu dem Cotinin zu gelangen, wird am besten das Dibromcotininperbromid mit Zink und Salzsäure reducirt und auf diese Weise das *Cotinin*,  $C_{10}H_{12}N_2O$ , als farblose, unter gewöhnlichem Druck bei  $330^\circ$ , unter 150 mm Druck bei  $250^\circ$  ohne Zersetzung destillirende, als Oel übergehende,

nach kurzer Zeit aber strahlig-krystallinisch erstarrende und dann bei  $50^{\circ}$  schmelzende Masse erhalten. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in concentrirten Laugen und besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch. Sowohl das Chlorhydrat wie auch das Brom- und Jodhydrat des Cotinins wurden nur als amorph erstarrende, sehr hygroskopische Syrupe gewonnen. Dagegen scheidet sich das *Platindoppelsalz*,  $(C_{10}H_{12}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , in prachtvollen, gelbrothen, in Wasser ziemlich schwer löslichen, bei  $220^{\circ}$  unter Verkohlungen schmelzenden Prismen aus. Wie das Platinsalz beweist, ist auch das Cotinin selbst eine einsäurige Base. Dasselbe besitzt eine bemerkenswerthe Beständigkeit, es wird weder durch Erhitzen mit Barytwasser, noch mit concentrirter Salzsäure auf  $180^{\circ}$  verändert. Das Dibromcotinin dagegen spaltet sich beim Erhitzen mit starken Basen und Säuren in Methylamin, Oxalsäure und eine Verbindung  $C_7H_7NO$ , welche wahrscheinlich mit dem von C. Engler und W. Kiby<sup>1)</sup> beschriebenen  $\beta$ -Methylpyridylketon,  $C_6H_5N-CO-CH_3$ , identisch ist. Die Zersetzung des Dibromcotinins verläuft aber in noch anderer Weise, wenn man das Einwirkungsproduct von Salzsäure auf Dibromcotinin nicht sofort alkalisch macht und destillirt, sondern in der Weise verfährt, dass man das Dibromcotinin mit der etwa sechsfachen Menge bei  $0^{\circ}$  gesättigter Salzsäure acht bis zehn Stunden auf  $150$  bis  $160^{\circ}$  erhitzt, das Reactionsproduct nahezu verdampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, die Lösung mit Sublimat fällt, das vom Niederschlag getrennte Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und die wieder etwas eingeengte Lösung fractionirt fällt. Dabei fällt zuerst ein Körper von der Formel  $C_9H_9NO_3$  aus, welcher *Apocotinin* benannt wird, und später eine Verbindung von der Formel  $C_{10}H_{11}BrN_2O$ , welche sich als das *Monobromcotinin* erwies. Das *Apocotinin*,  $C_9H_9NO_3$ , bildet gelbe, bei  $160^{\circ}$  schmelzende Blättchen und giebt sowohl mit Basen, wie auch mit Säuren Salze. Das *Kupfersalz*,  $(C_9H_9NO_3)_2Cu \cdot H_2O$ , ist von blauer Farbe und krystallinisch. Das *Monobromcotinin*,  $C_{10}H_{11}BrN_2O$ , welches erst auf Zusatz eines großen Ueberschusses an Kaliumcarbonat aus der wässerigen Lösung ausfällt, krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen, dem Dibromcotinin sehr ähnlichen Nadeln. Es schmilzt bei  $120^{\circ}$ , zersetzt sich bei höherer Temperatur, schmilzt in heißem Wasser und bildet fast nur sehr leicht lösliche Salze. Aufser in seinem Aussehen gleicht

<sup>1)</sup> JB. f. 1889, S. 1554.

es auch in seinem Verhalten gegen Säuren vollständig dem Dibromcotinin, nur ist es in Wasser leichter löslich, als dieses. — Die zweite aus dem Nicotin bei der Einwirkung von Brom entstehende Verbindung, das *bromwasserstoffsäure Dibromticonin*,  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HBr$ , erhält man durch vier bis fünf Tage langes Erhitzen von Nicotin (20 g) in einer Lösung von 20 procentiger, wässriger Bromwasserstoffsäure (50 g) mit Brom (100 g) im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$ . Es krystallisirt aus Wasser in feinen, weißen Nadeln oder farblosen, stark glänzenden, flächenreichen Prismen, löst sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol, nicht in Aether und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Die Krystalle gehören nach Messungen von Fock dem monosymmetrischen Systeme an. Das Axenverhältniß ist  $a : b : c = 1,0139 : 1 : 0,6500$ , der Winkel  $\beta = 59^\circ 35'$ . Beobachtete Formen sind:  $m = (110) \infty P$ ;  $b = (010) \infty P \infty$ ;  $c = (001) 0 P$  und  $o = (111) + P$ ; gemessene Winkel:  $m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) = 82^\circ 20'$ ;  $m : c = (110) : (001) = 67^\circ 36'$ ;  $o : c = (\bar{1}\bar{1}1) : (001) = 49^\circ 23'$ ;  $o : b = (\bar{1}\bar{1}1) : (010) = 57^\circ 14'$  und  $o : m = (\bar{1}\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}0) = 75^\circ 12'$ . Die Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe, die Symmetrieebene  $b$  erscheint nur untergeordnet und ebenso in der Regel die Hemipyramide  $o$ . Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Das aus dem Bromhydrat abgeschiedene *Dibromticonin*,  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$ , ist ebenso wie das Dibromcotinin einsäurig und bildet kleine, körnige, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser sehr schwer lösliche, bei  $196^\circ$  unter Zersetzung schmelzende und sowohl in Säuren, wie in Alkalien und alkalischen Erden lösliche Krystalle. Das *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HCl$ , krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslichen, über  $200^\circ$  ohne zu schmelzen sich schwärzenden Krystallen. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , wird in zu Warzen vereinigten, gelben, in Wasser sehr wenig löslichen, bei  $250^\circ$  noch nicht schmelzenden Prismen erhalten. Das *Pikrat*,  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ , erscheint in kleinen, gelben, in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser sehr schwer löslichen, bei  $235^\circ$  unter heftiger Zersetzung schmelzenden Nadelchen. Durch Kaliumpermanganat wird das Dibromticonin zu Nicotinsäure oxydirt. Bei der Reduction des Dibromticonins in alkalischer Lösung mit Zinkstaub in der Kälte wird ein Bromatom durch Wasserstoff ersetzt und *Monobromticonin*,  $C_{10}H_8BrN_2O_2$ , gebildet, welches in kleinen, körnigen, anscheinend rhomboëdrischen, in Wasser ziemlich, in Weingeist leicht löslichen Krystallen

erhalten wird. Das *Chlorhydrat*,  $C_{10}H_9BrN_2O_2 \cdot HCl$ , ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol sehr schwer löslich und bildet kleine, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sich zersetzende, prismatische Krystalle. Wird dagegen die Reduction des Dibromticonins in alkalischer Lösung mit Zinkstaub in der Wärme vorgenommen, so erhält man neben Methylamin eine in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Säure  $C_9H_{11}NO_4$ , welche wahrscheinlich als *Pyridyl- $\beta$ - $\gamma$ -dioxybuttersäure*,  $C_5H_4N-CH(OH)-CH(OH)-CH_2COOH$ , zu bezeichnen ist. Das *Silbersalz* derselben,  $C_9H_{10}NO_4Ag$ , wird als voluminöser, schleimiger, im trockenen Zustande wenig lichtempfindlicher, beim Kochen mit Wasser sich dunkelbraun färbender Niederschlag erhalten. Das *Baryumsalz*,  $(C_9H_{10}NO_4)_2Ba$ , hinterbleibt beim Abdampfen der wässrigen Lösung als Harzmasse, welche beim Zusammenreiben mit Alkohol erhärtet. Durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen mit Baryhydrat und ca. 6 Thln. Wasser im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$  wird das Dibromticonin in Methylamin, Malonsäure und Nicotinsäure gespalten. Bezüglich der Constitution des Nicotins ergeben die hier beschriebenen Untersuchungen, daß das Nicotin ein Pyridinderivat ist, indem es sowohl selbst bei der Oxydation  $\beta$ -Pyridincarbonsäure (Nicotinsäure) liefert, als auch das in naher Beziehung zu ihm stehende Dibromticonin beim Erhitzen mit Alkalien Nicotinsäure giebt. Durch den Verlauf der Zersetzung der beiden gebromten Derivate des Nicotins, des Dibromcotinins und des Dibromticonins, mit Basen und Säuren ist ferner mit aller Sicherheit festgestellt, daß das Nicotin kein Dipyridylderivat ist, daß vielmehr das eine der beiden Stickstoffatome im Nicotin mit Methyl verbunden ist, während sich das andere in einem Pyridinring befindet, daß also die beiden Stickstoffatome im Nicotin völlig verschieden gebunden sind, so daß das Nicotin gemäß der Formel  $C_5H_4N \cdot C_4H_7 \cdot NCH_3$  constituirt sein muß. Schließlich theilte Pinner noch mit, daß er bei der Hydrirung des Nicotins nach der Ladenburg'schen Methode ein der Hauptmasse nach aus *Hexahydronicotin* bestehendes Product erhalten habe, welches beim Behandeln mit Natriumnitrit ein ein gelbliches Oel darstellendes *Dinitrohexahydronicotin* von der Formel  $C_{10}H_{13}N_2(NO_2)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  und beim Behandeln mit Phenylsulfonylchlorid ein kleine, farblose, in Alkohol in der Wärme ziemlich, in der Kälte sehr schwer lösliche, bei  $133$  bis  $134^\circ$  schmelzende Prismen bildendes *Diphenylsulfonylhexahydronicotin*,  $C_{10}H_{13}N_2(C_6H_5SO_2)_2$ , lieferte. Bei der Einwirkung von Brom auf das Hexahydronicotin erhält man zwei Perbromide, ein rothes, welches

2 HBr, enthält, und ein gelbes, welches 2 At. Brom weniger besitzt. Das rothe Perbromid verliert an der Luft allmählich Brom und geht dabei in das gelbe über. Wie das Nicotin läßt sich auch das Cotinin mit Natrium in kochender, alkoholischer Lösung hydriren, und es entsteht dabei ein hydrirtes Cotinin, anscheinend *Hexahydrocotinin*,  $C_{10}H_{13}N_2O$ , welches nicht ohne Zersetzung unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden kann. *Wt.*

R. Nasini und A. Pezzolato<sup>1)</sup> veröffentlichten im Anschluß an die Arbeit von Pezzolato<sup>2)</sup> über die Bestimmung von Nicotin bei Gegenwart von Ammoniak eine Untersuchung über das *Verhalten von Nicotin in seinen Salzen und die Einwirkung von Alkohol auf dieselben*, deren Resultate sich dahin zusammenfassen lassen, daß das Nicotin sich genau ebenso verhält, wie die von Menschutkin<sup>3)</sup> untersuchten Basen, indem es in wässriger Lösung stärkere alkalische Eigenschaften zeigt, wie in alkoholischer Lösung, und daß es sich durch stärkere Basen aus seinen Salzen in alkoholischer Lösung viel leichter verdrängen läßt, wie in wässriger Lösung, wenn auch die Verdrängung in wässriger Lösung ebenfalls vollkommen erfolgt. Auch das optische Verhalten der Nicotinsalze ist ein verschiedenes in wässriger und alkoholischer oder Benzollösung und haben die Stabilitätsgleichungen, welche das optische Drehungsvermögen der Nicotinsalze in wässriger Lösung in Function von ihrer Concentration ausdrücken, für sehr concentrirte Lösungen keine Geltung mehr. Das Nicotin und die analogen Basen erlangen aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Wasser stärker alkalische Eigenschaften, indem sie damit Hydrate bilden und die Salze, welche sich in wässriger Lösung bilden, sind also die Salze dieser stärkeren Hydratbasen, während sich in den anderen Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig die Salze der wasserfreien Basen bilden. *Wt.*

Fritz Blau<sup>4)</sup> wies im Verfolg seiner Untersuchung<sup>5)</sup> über das *Nicotin* nach, daß das vor längerer Zeit von Liebrecht erhaltene Reductionsproduct des Nicotins von der Formel  $C_{10}H_{20}N_2$ , kein einheitliches Product, sondern der Hauptmasse nach ein Gemisch von Hexa- und Octohydronicotin ist. Er fand, daß bei der Reduction von Nicotin mit Alkohol und Natrium Ammoniak nur in ganz geringer Menge, Methylamin und andere leicht

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 43. — <sup>2)</sup> JB. f. 1890, S. 2527; Gazz. chim. ital. 20, 780. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, S. 23 ff.; Ber. 16, 315. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 698 u. 1029. — <sup>5)</sup> JB. f. 1891, S. 2091 ff.; Monatsh. Chem. 13, 330—343.

flüchtige Basen gar nicht, und auch nur eine ganz geringe Menge mit Wasserdampf nicht flüchtiger Substanz entsteht, welche sich wahrscheinlich durch Condensation von 2 Mol. Nicotin gebildet hat. Die Hauptmasse des Reactionsproductes ist mit Wasserdämpfen flüchtig und besteht aus einem Gemisch von Hexa- und Octohydronicotin, die durch ihre Chlorhydrate resp. Chloroplatinate getrennt werden, indem das Chlorhydrat des Hexahydronicotins sehr viel schwerer krystallisirt, als das des Octohydronicotins. Das *Octohydronicotinchlorhydrat*,  $C_{10}H_{22}N_2 \cdot (HCl)_2$ , ist in Wasser äußerst leicht, in Alkohol mäfsig, in Aether nicht löslich, ist völlig luftbeständig, schmilzt unzersetzt bei 201 bis 202° und reagirt auf Lackmus völlig neutral. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt entweicht unter Aufschäumen ein Gas, welches als Chlormethyl erkannt wurde. Auf gleiche Weise läßt sich auch aus dem Nicotin selbst Chlormethyl in beträchtlicher Menge abspalten. Platinchlorid fällt aus der Lösung des Octohydronicotinchlorhydrates ein unter Zersetzung bei 202° schmelzendes, krystallinisches *Chloroplatinat* und Goldchlorid ein in gelben, schwer löslichen, bei 142° schmelzenden Blättchen krystallisirendes *Golddoppelsalz* aus. Die aus dem Chlorhydrat mit Kali abgeschiedene freie Base, das *Octohydronicotin*,  $C_{10}H_{22}N_2$ , siedet bei 259 bis 260° (corr.). Das *Pikrat* des Octohydronicotins fällt als nur langsam erstarrendes Oel aus, es schmilzt erst bei 285°. Daß das Octohydronicotin eine Diimidbase ist, in welcher beide Imidwasserstoffe durch die Nitrosogruppe oder ein Säureradical ersetzt werden können, wies Blau durch seine Ueberführung in das ein gelbes Oel darstellende *Dinitrosooctohydronicotin*,  $C_{10}H_{20}N_2(NO)_2$ , und das in Alkohol schwer lösliche, bei 143,5° schmelzende *Dibenzolsulfonoctohydronicotin*,  $(C_{10}H_{20}N_2)(C_6H_5SO_2)_2$ , nach. Aus den salzsauren Mutterlaugen des Octohydronicotins wurde durch Platinchlorid oder mittelst Pikrinsäure ein Gemisch zweier Basen abgeschieden, von denen die eine, deren Natur noch nicht aufgeklärt werden konnte, bei 243 bis 245° (corr.) siedet und nach der Formel  $C_{11}H_{22}N_2$  constituirt ist, die andere, welche bei 244,5 bis 245,5° siedet, sich als *Hexahydronicotin*,  $C_{10}H_{20}N_2$ , erwies. Das *salzsaure Salz* ist zerfließlich und reagirt neutral. Das aus demselben gewonnene *Chloroplatinat* ist in Wasser sehr schwer löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 226 bis 228°. Das *Golddoppelsalz*,  $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ , ist ebenfalls in Wasser äußerst schwer löslich, beginnt bei 188° zu schmelzen und zersetzt sich völlig bei 190 bis 191°. Das *Pikrat*,  $(C_{10}H_{20}N_2) \cdot (C_6H_3N_3O_7)_2$ , ist in Wasser und Alkohol in der Kälte äußerst schwer, in der



Wärme mäßig löslich. Das Hexahydronicotin liefert nur eine *Mononitrosoverbindung*,  $C_{10}H_{19}N_2(NO)$ , welche in Wasser ziemlich löslich ist, alkalisch reagiert, und ein leicht lösliches, bei 150 bis 152° sich plötzlich aufblähendes, aber nicht eigentlich schmelzendes Chloroplatinat, sowie ein bei 140° schmelzendes Pikrat bildet. Die Benzolsulfonverbindung des Hexahydronicotins wurde bis jetzt nur als zähes Harz erhalten, weshalb noch nicht sicher festgestellt werden konnte, daß in ihr eine Monosulfonverbindung vorliegt. Aus den vorliegenden Thatsachen schließt Blau, daß das Nicotin keinen zweiten beständigen Ring (Pyrrol- oder Pyridinring) enthält, da ein solcher durch nascirenden Wasserstoff nicht gesprengt wird, das Octohydronicotin aber wegen der Anzahl seiner Wasserstoffatome nur noch einen geschlossenen Ring haben kann. Ein zweiter Ring muß aber auch vorhanden sein, da ein (einer sonst nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindung angehöriges) Stickstoffatom (bei ungeänderter Zahl der Kohlenstoffatome) nur dann aus dem tertiären in den secundären Zustand übergehen kann, wenn es in einem Ringe sich befindet. Das Nicotin hat zwei tertiäre und das Octohydronicotin zwei secundäre Stickstoffe. Daher müssen zwei Ringe im Nicotincomplexe vorhanden sein, von denen der zweite weder ein Pyridin- noch ein Pyrrolring sein darf; dann bleibt nur noch der Trimethylenimin- und Äthyleniminring übrig. Das Hexahydronicotin ist durch seine Mononitrosoverbindung und die Fähigkeit derselben, Salze zu bilden, als tertiär-secundäre Base charakterisirt.

Wt.

A. Étard<sup>1)</sup> erhielt ein *Acetylnicotin*,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (C_2H_3O)_2O$ , durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle von wasserfreiem Nicotin und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 150°. Dasselbe siedet im luftverdünnten Raume fast unzersetzt, bildet eine farblose Flüssigkeit von Glycerindicke und schwach giftigem Geruch, ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Äther und concentrirten Laugen. Das Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid ein *Chloroplatinat* von der Formel  $C_{14}H_{21}N_2O_3 \cdot HCl \cdot PtCl_4$ , welches einen schönen, hellgelben Niederschlag darstellt. Danach bildet sich das Acetylnicotin durch einfache Anlagerung des Essigsäureanhydrids an das Nicotin und hat dasselbe gemäß seiner Eigenschaften die Constitution eines quaternären Hydrats:  $[(C_{10}H_{13}N)=N(C_2H_3O)_2 \cdot OH]$ .

Wt.

A. Pinner. Ueber die Constitution des Nicotins<sup>2)</sup>. — Ver-

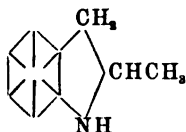
<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 171. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2135—2137.

fasser wendet sich gegen die von Étard<sup>1)</sup> neuerdings wieder empfohlene Constitutionsformel des Nicotins mit einem Imid. Die von Étard dargestellte sogenannte Acetylverbindung ist nach Versuchen, welche Verfasser früher mit Wolffenstein zusammen ausgeführt hat, wahrscheinlich eine Verbindung des Nicotins mit Essigsäure,  $C_{10}H_{14}N_2 + C_2H_4O_2$ . O. H.

A. Étard<sup>2)</sup> erhielt ein *Benzoylnicotin*,  $C_{10}H_{13}.N_2C_7H_5O$ , durch Erhitzen von Nicotin mit Benzoylchlorid im Ueberschuß. In der Kälte wirken Nicotin und Benzoylchlorid nicht auf einander ein, erhitzt man aber das Gemisch beider bis zum Siedepunkte des Benzoylchlorids, so bildet sich nach der Gleichung:  $C_{10}H_{14}N_2 + C_7H_5OCl = HCl + C_{10}H_{13}N_2.C_7H_5O$  unter Salzsäureentwicklung das Benzoylnicotin. Dasselbe bildet eine farblose, etwas zähe Flüssigkeit, welche nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Sein Geruch ist giftig, sein Geschmack nur gering und in nichts an die Bitterkeit des Nicotins erinnernd. Von dem Nicotin unterscheidet sich das Benzoylnicotin noch dadurch, daß es eine schwache, einsäurige Base ist, in Wasser unlöslich und nur in einem großen Ueberschuß verdünnter Salzsäure löslich ist. Das *Chloroplatinat des Benzoylnicotins*,  $[C_{10}H_{13}N(C_7H_5O).HCl]_2PtCl_4$ , wird als hellgelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen von Nicotin mit Aldehyd vom Siedepunkte  $21^\circ$  auf  $160$  bis  $170^\circ$  entsteht wahrscheinlich *Aethyldennicotin*. Die Untersuchung dieser Reaction ist aber noch nicht beendet. Wt.

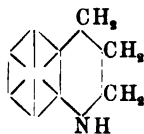
### Chinolingruppe.

Eugen Bamberger und E. A. Zumbro. Ueber Dihydromethylketol. Ein Beitrag zur Kenntniß alicyclischer Homologen<sup>3)</sup>. — Ein weitgehender Vergleich zwischen Dihydromethylketol und Tetrahydrochinolin durch E. Bamberger und E. A. Zumbro zeigt, daß in alicyclischen Ringsystemen die Anzahl der aliphatischen Ringatome für den Chemismus der Verbindung unwesentlich ist. Dihydromethylketol

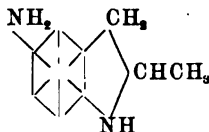


<sup>1)</sup> Siehe vorstehendes Referat. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 117, 278. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 1285—1291.

## und Tetrahydrochinolin



sind einander so ähnlich, wie man es von Homologen nur erwarten kann; sie stehen im Verhältniß alicyklischer Homologie. Gerade wie Tetrahydrochinolin bildet Dihydromethylketol als substituirtes Anilin mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung eine Diazoamidoverbindung, harte, glänzende, gelbe Prismen vom Schmelzp.  $51,5^{\circ}$ , die in jeder Weise das Verhalten eines Diazoamidokörpers zeigen; durch Einwirkung von Diazosulfanilsäure entstehen zwei Farbstoffe von der gleichen Zusammensetzung  $C_{15}H_{15}N_3SO_2$ , deren Isomerie nicht auf Stellung beruhen kann, da beide bei der Reduction das gleiche p-Amidohydromethylketol



(weiße Nadeln, Schmelzp.  $93,5^{\circ}$ ) bilden. Dieses zeigt als alicyclisch alkylirtes p-Phenylendiamin die Methylenblaureaction, ferner die Indamin-, Safranin-, Toluylenblau-, Toluylenroth-, Indophenolreaction, die wässrige Lösung des salzsauren Salzes wird durch  $FeCl_3$  violett, welche Farbe mit concentrirter  $HCl$  in Smaragdgrün umschlägt, zeigt also im Einzelnen genau die von Bamberger für das p-Amidotetrahydrochinolin (Ann. 257, 27) angegebenen Reactionen.

Mg.

Eug. Bamberger und H. Sternitzki<sup>1)</sup> berichteten über die *Oxydation von Benzoyldihydromethylketol*. Sie erhielten das *Benzoyldihydromethylketol*,  $C_{16}H_{15}NO$ , durch abwechselndes Schütteln von in Eiswasser suspendirtem Hydromethylketol mit Aetzkali ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) in 10proc. Lösung und Benzoylchlorid ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) in prachtvoll glänzenden, massiven, bei  $91,5^{\circ}$  schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin weniger, in heißem Wasser schwer, in kaltem Wasser wenig löslichen, prismatischen Krystallen von theils prismatischer, theils pyramidalen Entwicklung, welche nach Messungen von Haushofer dem rhombischen System angehören dürften. Die prismatischen Krystalle besitzen indessen einen monoklinen Habitus, ein Prisma

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1901.

von  $150^{\circ} 20'$ ; dazu ein scheinbares Klinodoma (Polkante  $131^{\circ} 45'$ ). Die Neigung der Domenfläche zur Prismenfläche (vorn) beträgt  $101^{\circ} 28'$ . Bei der Oxydation des Benzoyldihydromethylketols (54 g) in Portionen von je 6 g mit einer Lösung von je 14 g Kaliumpermanganat und 2 g Krystallsoda in der 30fachen Menge Wasser wurde als Hauptproduct *Benzoylanthranilsäure*,  $C_{14}H_{11}NO_3$ , in weissen, seideglänzenden, bei  $177^{\circ}$  schmelzenden, in heissem Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Aether leicht löslichen Nadeln erhalten und mit der von Döbner und v. Miller<sup>1)</sup>, sowie von Walter<sup>2)</sup> beschriebenen Säure völlig identisch gefunden. Das *Silbersalz*,  $C_{14}H_{10}NO_3Ag$ , bildet weisse, käsige Flocken. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $150^{\circ}$  spaltet sich die Benzoylanthranilsäure in Benzoësäure und Anthranilsäure. Als weitere Producte der Oxydation des Benzoyldihydromethylketols wurden noch Oxalsäure, Benzoësäure und geringe Mengen von Benzamid, Methylketol und Acetylanthranilsäure,  $C_9H_7NO_3$ , nachgewiesen. Letztere wurde in farblosen, atlasglänzenden, bei  $175^{\circ}$  schmelzenden Blättchen erhalten, welche alle Eigenschaften der Acetylanthranilsäure zeigten. Hieran anschliessend versuchten die Verfasser noch das von Eug. Bamberger und E. A. Zumbro (siehe diese) beschriebene *p-Amidodihydromethylketol* synthetisch darzustellen. Zu dem Ende wurde *p-Nitranilin* in *p-Nitrophenylhydrazin* übergeführt und dasselbe, übereinstimmend mit den Angaben von Purgotti<sup>3)</sup>, in seideglänzenden, orangeröthen, bei  $157^{\circ}$  schmelzenden Nadeln erhalten. Dasselbe geht beim Behandeln mit Aceton in *p-Nitrophenylhydrazonaceton*,  $C_9H_{11}N_3O_2$ , über, welches aus Alkohol in langen, glänzenden, goldgelben Nadeln, aus Wasser in hellgelben, verfilzten Nadeln krystallisirt, in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist und bei 148 bis  $148,5^{\circ}$  schmilzt. Die Umwandlung dieses *p-Nitrophenylhydrazonacetons* mittelst Chlorzink in *p-Nitromethylketol* und dieses durch Reduction in *p-Amidodihydromethylketol* gelang nicht. An Stelle des erwarteten *p-Nitromethylketols* wurde beim Erhitzen von *p-Nitrophenylhydrazonaceton* mit der 15- bis 20fachen Menge Chlorzink auf  $185^{\circ}$  ein in schönen, farblosen, bei 61 bis  $62^{\circ}$  schmelzenden, in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslichen Nadeln krystallisirender Körper erhalten, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. *Wt.*

<sup>1)</sup> JB. f. 1886, S. 944. — <sup>2)</sup> JB. f. 1892, S. 1231 ff.; Ber. 25, 1267. — <sup>3)</sup> Ber. 25, Ref. 119.

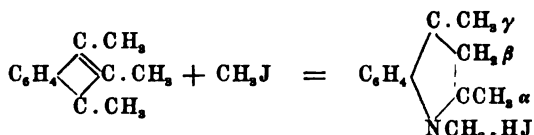
S. Niementowski. Synthesen der Chinolinderivate<sup>1)</sup>. — Eine neue allgemeine Synthese der Chinolinderivate besteht in der Condensation von Anthranilsäure und ihren Homologen mit Ketonen, Ketonsäuren, Aldehyden etc. In dieser Weise wurden dargestellt: 1. Aus Anthranilsäure und Acetophenon ein  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin, das bei der Destillation über Zinkstaub  $\alpha$ -Phenylchinolin liefert. 2. Aus m-Homoanthranilsäure und Acetophenon  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-m-toluchinolin. 3. Aus Anthranilsäure und Acetessigester erstens ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{16}N_2O_3$  und zweitens  $\gamma$ -Oxychinaldin- $\beta$ -carbonsäure. Der erste Körper erscheint als Anhydrid des zweiten. 4. Aus m-Homoanthranilsäure und Acetessigester ein Körper von der Formel  $C_{24}H_{20}N_2O_3$ , der bei Einwirkung von Alkalien Wasser aufnimmt und vermuthlich  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-m-toluchinolin- $\beta$ -carbonsäure liefert. Analog verlaufen die Reactionen zwischen Anthranilsäure und m-Homoanthranilsäure und äthylirtem Acetessigester. *Hs.*

Hermann Decker. Zur Geschichte der sog. Chinoliniumbasen<sup>2)</sup>. — Die Mittheilung enthält eine Discussion der Arbeiten von Roser, Kikelhayn, Gabriel und Claus, welche auf sog. Chinoliniumbasen Bezug haben; neues experimentelles Material bringt dieselbe nicht. *v. N.*

Adolfo Ferratini. Sopra la trasformazione degli indoli in chinolina<sup>3)</sup>. — Der Verfasser liefert den Nachweis, daß keines der möglichen in dem Pyridinring substituirten stellungsisomeren Dimethyltetrahydrochinoline mit dem aus den Indolen stammenden Trimethyldihydrochinolin in Uebereinstimmung gebracht werden kann; auch das vom  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylchinolin aus Tiglin-aldehyd derivirende Hydroproduct erwies sich davon verschieden. Dieses  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylchinolin ergab nämlich, mit Alkohol und Natrium behandelt, eine *Tetrahydrobase* vom Siedep. 254 bis 255° bei 759 mm Druck, deren *Chlorhydrat* unscharf bei 210 bis 215° schmolz, *Jodhydrat* bei 205 bis 207°, *Nitronitrosoderivat*,  $C_{11}H_{13}(NO_2)N(NO)$ , welches durch salpetrige Säure entstand, blaßgelbe Tafeln, unlöslich in Wasser, reichlich in Alkohol bei 111°, und *Jodmethylat*,  $C_6H_4 \cdot C_3^{(\alpha\beta)} \cdot (CH_3)_2H_4NCH_3 \cdot CH_3J$ , Schmelzp. 146 bis 147°, alles Körper, die verschieden sind von den entsprechenden Derivaten der von Indolen derivirenden Tetrahydro-

<sup>1)</sup> Anzeiger d. Akad. d. Wissensch. in Krakau, Juli 1893, S. 244; Ref.: Chemikerzeit. 17, Rep. 258. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 222—235. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 105—124; Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 576—581; Ber. 26, 1811—1815.

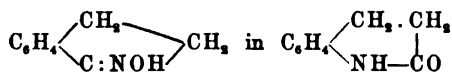
base. Diese letztere, wie auch die ursprüngliche von Indolen derivirende Dihydrobase, liefert mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr bei 200 bis 230° behandelt unter Abspaltung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe das *Jodhydrat des  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolins*, Schmelzp. 175°; die freie  *$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyltetrahydrobase* siedet bei 234 bis 235° (Druck 753 mm), ihr aus der alkoholischen Lösung durch Aether ausgefälltes *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N} \cdot \text{HCl}$ , schmilzt bei 198 bis 199°. Durch Zinkstaubdestillation liefert dieses Chlorhydrat  *$\alpha$ - $\beta$ -Dimethylindol* und das von Bayer entdeckte  *$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin*. Diese Resultate beweisen, daß das Jodmethyl ähnlich wie Bromoform und Jodoform auf Indole einwirkt, daß es den Pyrrolring der Indole in den Pyridinring umwandelt, indem es in die Metastellung ( $\beta$ ) vom Stickstoff eintritt:



Das aus den Indolen entstehende Tetrahydro- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchinolin, wie auch die entsprechende methylierte Base und deren Jodmethylat sind aber, wie schon E. Fischer und J. Meyer<sup>1)</sup> hervorgehoben haben und der Verfasser neuerdings durch genauen Vergleich der Derivate nachweist, mit den entsprechenden Derivaten des synthetischen Beyer'schen Dimethylchinolins nicht identisch. Diese auffallende Thatsache aufzuklären, muß den späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

v. N.

F. Stanley Kipping. Die Umwandlung von  $\alpha$ -Hydrindonoxim in Hydrocarbostyryl<sup>2)</sup>. — Verfasser unterwarf das Hydrindonoxim nach einander der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Wasser, wobei eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz vom Schmelzp. 163° erhalten wurde, die wahrscheinlich mit dem Hydrocarbostyryl,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$ , identisch ist. Diese Umwandlung von



ist analog der Umwandlung von Pyrrolin in Chlor- oder Brompyridin, welche einige der wenigen Umwandlungen eines fünfgliedrigen Kernes in einen sechsgliedrigen Kern darstellt. *Rh.*

<sup>1)</sup> Ber. 23, 2632. — <sup>2)</sup> Chem. News 68, 276.

Raoul Varet. *Combinaisons de la quinoléine avec les sels halogénés d'argent*<sup>1)</sup>. — In Fortsetzung seiner früheren Studien über die Einwirkung von Pyridin und Piperidin auf die halogenwasserstoffsäuren Silbersalze hat der Verfasser nunmehr die entsprechenden Verbindungen des Chinolins dargestellt. *Silbercyanid des Chinolins*,  $\text{AgCN} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , entsteht durch Auflösen von Silbercyanid in Chinolin bei 60°. Durchsichtige Krystalle. Leicht löslich in Chinolin. Dissociirbar durch Wasser und Wärme. *Silberchlorid des Chinolins*,  $\text{AgCl} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , feine Nadeln. *Silberbromid des Chinolins*,  $\text{AgBr} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , Nadeln. Entstand erst nach Ablauf von dreiwöchentlicher Wirkungsdauer beider Componenten. *Silberjodid des Chinolins*,  $\text{AgJ} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ . Weißes amorphes Pulver. Die drei letzten Verbindungen sind stabiler als die entsprechenden Derivate des Pyridins, doch weniger beständig als diejenigen des Piperidins. Alle drei sind unlöslich in Chinolin. v. N.

Alex. Classen und B. Zahorski<sup>2)</sup> erhielten *Bleitetrachlorid-chinolinchlorhydrat*,  $\text{PbCl}_4 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})$ , durch Eintragen einer salzsauren Lösung von Chinolinchlorhydrat unter starker Abkühlung in eine salzsaure Lösung von Bleitetrachlorid in Gestalt eines citronengelben, krystallinischen Niederschlages. Dasselbe färbt sich beim Erwärmen tief orange, läßt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, bis über 120° erhitzen, und geht beim Erhitzen mit salzsaurem Chinolin in ein weißes, wahrscheinlich aus Bleidichlorid mit Chinolinchlorid bestehendes Salz über. Beim Behandeln mit Brom- und Jodkalium wird es in die *Verbindungen*  $\text{PbBr}_4 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HBr})$  und  $\text{PbJ}_4 \cdot 2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ})$  übergeführt. Ersteres bildet ein schweres, zinnberrothes, in Wasser unter partieller Zersetzung lösliches Pulver, welches beim Kochen mit Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten einen bleisuperoxydhaltigen Niederschlag unter gleichzeitiger Ausscheidung von Chinolin giebt. Letztere stellt ein braunschwarzes, mit Wasser unter Ausscheidung von Bleijodid sich zersetzendes Pulver dar, das mit Alkalihydroxyden und -carbonaten einen bleisuperoxydhaltigen Niederschlag liefert. Auf gleiche Weise wie das Chinolindoppelsalz wird auch das *Bleitetrachloridpyridinchlorhydrat*,  $2\text{PbCl}_4 \cdot 5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$ , als tief gelber, in concentrirter, kalter Salzsäure schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag gewonnen. Das Doppelsalz ist in Pyridin leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Das durch Kochen von Bleichlorid mit einer Lösung von Pyridinchlorhydrat dargestellte *Bleidi-*

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 60—62. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 4, 105.

*chloridpyridinchlorhydrat*,  $3 \text{ PbCl}_2 \cdot 4 (\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})$ , krystallisirt in glänzenden Nadeln und wird durch Alkohol und Salzsäure unter Abscheidung von Bleichlorid zersetzt. Das endlich beim Kochen von Bleichlorid mit Pyridin entstehende *Bleidichloridpyridindoppelsalz*,  $3 \text{ PbCl}_2 \cdot 4 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$ , bildet dünne, lange, farblose Nadeln.

Wt.

Ad. Claus. Zur Kenntniss des Chinolins und seiner Derivate<sup>1)</sup>. — Auf Grund älterer eigener und seiner Schüler Untersuchungen<sup>2)</sup> und zum Theil gestützt auf neuere, noch mitzutheilende Versuchsergebnisse<sup>3)</sup> discutirt der Verfasser in grossen Umrissen die Substitutionsregelmässigkeiten in der Chinolinreihe. Im Allgemeinen sind die Orientierungsbeziehungen in der Chinolinreihe bedeutend complicirter als in der Benzol- oder Naphtalinreihe, im höchsten Grade abhängig von der Natur des einzuführenden Substituenten und den im Molekül schon vorhandenen Substituenten; deswegen ist die Richtung der Reactionen schwer vor auszusehen.

v. N.

Ad. Claus und M. Schöller. o-Chlorchinolin<sup>4)</sup>. — Das o-Chlorchinolin wurde in vorsichtig geleiteter Reaction nach Skraup aus o-Chloranilin und Glycerin gewonnen. Gelbliches Oel, das sich schnell bräunt. Siedep.  $288^\circ$ ; erstarrt noch nicht bei  $-20^\circ$ . In organischen Solventien reichlich löslich, mit Wasserdampf flüchtig, in Wasser merklich löslich, von verdünnten Säuren leicht aufgenommen. Hat man zur Synthese p-Chloranilin enthaltende Base verwendet, so kann das o-Chlorchinolin vom p-Isomeren auf Grund der geringeren Löslichkeit des p-Chlorchinolinnitrates geschieden werden. Dasselbe o-Chlorchinolin wurde auch durch trockene Destillation der Chinolino-sulfonsäure mit ihrem doppelten Gewicht Chlornatrium in sehr geringen Mengen erhalten. *Chlorhydrat*, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, krystallwasserhaltig, Schmelzp. ca.  $176^\circ$ . *Platin-salz*,  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl} \cdot \text{N} \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ , orangegelbe Nadeln, Schmelzp.  $235^\circ$  unter Zersetzung. *Nitrat*, Nadeln, bei  $86$  bis  $87^\circ$  im Krystallwasser schmelzend. In Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol. *Chromat*,  $[\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}]_2 \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , krystallisirt aus kochendem Wasser in orangen Blättchen. Schmelzp.  $160$  bis  $161^\circ$  unter Schwärzung. *o-Chlorchinolinjodmethylat*, Prismen, Schmelzp.  $165^\circ$  unter Dunkelfärbung. *o-Chlorchinolinchlormethylat*,

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 135—140. — <sup>2)</sup> Daselbst [2] 38, 387; 39, 301; 40, 375, 445; 41, 41; 42, 233 u. a. — <sup>3)</sup> Vergleiche die folgenden Referate. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 140—151.



aus Vorhergehendem durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, bildet Platten und Prismen, Schmelzp.  $140^{\circ}$ . Sein *Platinsalz*,  $[C_9H_5ClN \cdot CH_3Cl]_2PtCl_6$ , gelbe Kryställchen, schmilzt unter Zersetzung bei  $248^{\circ}$ . — Das einzige Nitrierungsproduct des o-Chlorchinolins ist das *ana-Nitro-o-chlorchinolin*, Nadeln, Schmelzp.  $144^{\circ}$ , in Wasser unlöslich, leicht löslich in heißem Alkohol und Aether. Verbindet sich weder mit Jodmethyl noch mit verdünnten Säuren. *Platinsalz*,  $[C_9H_5NO_2ClN \cdot HCl]_2PtCl_6$ , gelbe Nadeln, Schmelzpunkt unter Zersetzung bei  $260^{\circ}$ . *ana-Amido-o-chlorchinolin* entsteht durch Reduction der Nitroverbindung in alkoholischer Salzsäurelösung mit Zinnchlorür. Nadeln, Schmelzp.  $152^{\circ}$ . In Alkohol und Aether leicht löslich, weniger in siedendem Wasser. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Röthet sich schnell an der Luft. *Chlorhydrat*, rothe Säulen, Schmelzp.  $275^{\circ}$ . *Platinsalz*,  $[C_9H_5NH_2ClN \cdot HCl]_2PtCl_6 + 2H_2O$ , rothe Krystallnadelchen. — Sandmeyer's Reaction führt durch das in rothen Nadeln krystallisirende *o-Chlorchinolin-ana-diazochlorid*,  $C_9H_5ClN \cdot N_2Cl$ , zum *o-ana-Dichlorchinolin*, Nadeln, Schmelzp.  $94^{\circ}$ , welches identisch ist mit dem von La Coste<sup>1)</sup> aus o-a,m-Dichloranilin dargestellten Körper. Dadurch ist auch die Stellung der  $NO_2$ - resp.  $NH_2$ -Gruppe in obigen Derivaten bewiesen. Das *Platinsalz* des o-ana-Dichlorchinolins,  $[C_9H_5Cl_2N \cdot HCl]_2PtCl_6$ , bildet orangefarbene Nadeln, Schmelzp.  $252^{\circ}$  unter Zersetzung. — Durch Eintragen von 1 Thl. o-Chlorchinolin in 5 Thle. 30proc. Anhydrid enthaltende rauchende Schwefelsäure, sechsstündiges Erhitzen auf  $140^{\circ}$  und Eingießen in das dreifache Volum Wasser erhält man *o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäure*,  $C_9H_5ClN \cdot SO_3H + 2H_2O$ . Säulen, auch rhombische Tafeln, die jedoch schon in der Mutterlauge sich in Nadeln verwandeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in kochendem Wasser und Alkohol. Verändert sich nicht bis  $300^{\circ}$ . Gewisse Menge der Säure kann als Baryumsalz aus den ersten Mutterlaugen ihrer Darstellung gewonnen werden. Die leichtest lösliche Fraction dieses Salzes enthält Spuren einer zweiten Sulfonsäure. *Ammonium-* und *Natriumsalz*,  $C_9H_5ClNSO_3Na + 5H_2O$ , der o-Chlorchinolin-a-sulfonsäure, krystallisiren in Nadeln und sind in Wasser sehr leicht löslich. *Baryumsalz*,  $[C_9H_5ClN \cdot SO_3]_2Ba + 7H_2O$ , rhombische Tafeln oder aus Blättern bestehende Rosetten. In Wasser ziemlich leicht löslich. *Silbersalz*,  $C_9H_5ClN \cdot SO_3Ag$ , Nadeln, in heißem Wasser schwer löslich. *Kupfersalz*,  $[C_9H_5ClN \cdot SO_3]_2Cu$

<sup>1)</sup> Ber. 15, 561.

+ 4 H<sub>2</sub>O, Säulen, in Wasser leicht löslich. Durch zweistündiges Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf 120° entsteht *o*-Chlorchinolin-ana-sulfonsäureester, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ClN.SO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Nadeln, Schmelzp. 140°. — Der Stellungsnachweis der Sulfongruppe in der beschriebenen Säure wurde durch ihre Reduction zu Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure geliefert.

v. N.

Ad. Claus und K. Junghanns. ana-Chlorchinolin<sup>1)</sup>. — Die Trennung beider isomeren Chlorchinoline, die beim Skrapieren aus *m*-Chloranilin entstehen, geschieht am besten nach dem ursprünglich von La Coste<sup>2)</sup> angegebenen Verfahren mit Hilfe von chromsauren Salzen. Das aus siedend heißer schwefelsaurer Lösung beider Basen auf Zusatz von doppeltchromsaurem Kali ausfallende, sofort zu filtrierende, in orangegelben Nadeln, Schmelzp. 178° unter Zersetzung, krystallisierende Salz besteht aus reinem *Bichromat des ana-Chlorchinolins*. Das niedriger schmelzende (165°) Salz von La Coste enthielt offenbar eine Verunreinigung des ana-Chlorchinolinsalzes, welches in der Hauptmasse sich in den Mutterlaugen anhäuft. *ana-Chlorchinolin* bildet prismatische Krystalle, Schmelzp. 31°, Siedep. 268°. In heißem Wasser wenig, leicht in organischen Solventien löslich. *Platinsalz*, (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ClN.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, orangegelbe Säulen, Zersetzung bei 253°. *Silberniträt-ana-Chlorchinolin*, (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ClN)<sub>2</sub>AgNO<sub>3</sub>, Säulen, Schmelzp. 154°. In Wasser löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. *Jodmethylat*, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ClN:CH<sub>3</sub>J, entsteht aus Componenten bei 100°. Schwefelgelbe Balken und Platten. Zersetzung bei 250°. *Chlormethylat*, gelbliche Nadeln, Zersetzung bei 213°. *Chloroplatinat des Chlormethylates*, (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>ClN:CH<sub>3</sub>Cl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, goldgelbe Krystallblättchen, durch Wasser dissociirbar, Zersetzung bei 238°. — Beim Eintragen von 1 Thl. ana-Chlorchinolin in 6 Thle. kalten Gemisches aus gleichen Gewichtsmengen Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) und Schwefelsäurehydrat entsteht nach mehrstündigem Stehen und Eingießen in Eiswasser *o*-Nitroana-chlorchinolin. Farblose Prismen und Säulen, 184°. In Alkohol, Aether, Chloroform sehr leicht löslich, ebenso in concentrirten Säuren; in verdünnten Säuren kaum löslich. Bildet kein Jodmethylat. *Platinsalz*, (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>.NO<sub>2</sub>.ClN.HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, orangerothe, prismatische und säulenförmige Krystalle; schon durch verdünnte Salzsäure dissociirbar; Zersetzung gegen 221°. — Je 5 g des Nitrokörpers, in etwas concentrirter Salzsäure gelöst, werden am Wasserbade mit 35 bis 40 g Zinnchlorür und 200

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 253—266. — <sup>2)</sup> Ber. 18, 2940.

bis 250 g 20 proc. Salzsäure reducirt. Das beim Erkalten vollständig auskrystallisirende Zinndoppelsalz, gelbrothe Krystalle, Zersetzung ohne Schmelzung gegen 198°, wird alkalisirt und im Wasserdampfstrom destillirt. *o-Amido-ana-chlorchinolin*, Nadeln, Schmelzp. 69°. In Wasser wenig, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. Sublimirbar. *Salzsaures Salz*,  $C_9H_6(NH_2)ClN \cdot HCl$ , derbe Krystalle, Schmelzp. 115 bis 116°. Erleidet mit Wasser oder Alkohol sofort Dissociation, in dieser Beziehung sind also merkwürdiger Weise die basischen Eigenschaften des ana-Chlorchinolins durch Eintritt des Amidorestes in die o-Stellung geschwächt worden. *Platinsalz*,  $[C_9H_6(NH_2)ClN \cdot HCl]_2PtCl_4$ , orangegelbe Nadeln, Zersetzung bei 160°. Das o-Amido-ana-chlorchinolin kann nach Sandmeyer'schen Reactionen in das o-ana-Dichlorchinolin übergeführt werden, dessen Identität mit dem schon bekannten Körper noch durch Darstellung des Platinsalzes befestigt wurde. — Neben dem beschriebenen o-Nitro-ana-chlorchinolin entsteht beim Nitriren noch ein zweites *Nitro-ana-chinolin* in Mengen, die kaum 1 Proc. des angewandten ana-Chinolins erreichen. Dasselbe wird durch Neutralisiren der Nitrirungssäure gewonnen, und bildet sich auch aus absolut reinem, durch Eliminiren der  $NH_2$ -Gruppe des oben beschriebenen o-Amido-ana-chlorchinolins dargestelltem ana-Chlorchinolin. Dieses zweite Nitro-ana-chlorchinolin krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen Nadeln, Schmelzp. 128°. Vereinigt sich nicht (bei 150°) mit Jodmethyl. Bildet ein krystallinisches, orangegelbes Platinsalz. — Erhitzt man 1 Thl. ana-Chlorchinolin mit 5 Thln. 30 proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure zehn Stunden lang im Oelbade auf 150° und gießt in das zehnfache Volumen kalten Wassers, so krystallisirt die *ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure* in Platten oder rhombischen Tafeln, die erst gegen 350° Zersetzung erleiden. In absolutem Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Wasser mäfsig löslich. Aus den Mutterlaugen ihrer Darstellung können in Form des Baryumsalzes geringe Menge *derselben* Säure gewonnen werden. Da diese Säure durch energische Reduction mit Zinn und Salzsäure Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure ergiebt, so ist damit die o-Stellung der Sulfogruppe bewiesen. *Kaliumsalz*,  $C_9H_6ClN \cdot SO_3K + H_2O$ , Prismen und Säulen. *Natriumsalz*,  $C_9H_6ClN \cdot SO_3Na$ , Nadeln, leichter als jenes in Wasser löslich. *Calcium-*, *Baryum-* und *Ammoniumsalz* krystallisiren ebenfalls in Nadeln und sind in Wasser, besonders die zwei ersten, sehr leicht löslich. *Silbersalz*,  $C_9H_6ClN \cdot SO_3Ag$ , sechseckige Blättchen und Prismen. In Wasser sehr schwer löslich, sehr leicht auf Zu-

satz von etwas Ammoniak. *ana-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid*,  $C_9H_6ClN \cdot SO_2Cl$ , krystallisirt aus Aether oder Chloroform in gelblichen Schüppchen, Schmelzp.  $146^\circ$ . *ana-Chlorchinolin-o-sulfamid*,  $C_9H_6ClN \cdot SO_2NH_2$ , aus Aether, Chloroform oder Alkohol gelbliche Blättchen, Schmelzp.  $178^\circ$ . *ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure-ester*,  $C_9H_6ClN \cdot SO_3C_2H_5$ , aus dem Silbersalz und Jodäthyl bei  $145^\circ$ ; aus Aether Säulen oder Prismen, Schmelzp.  $85^\circ$ . In Wasser unlöslich, beim Kochen wird er in Säure und Alkohol zerlegt.

v. N.

Ad. Claus und Rud. Kayser. m-Chlorchinolin <sup>1)</sup>. — Die leichter löslichen, bei  $109$  bis  $111^\circ$  C. schmelzenden Antheile des Bichromates der beim Skraupiren des m-Chloranilins entstehenden Basen liefern nach Alkalisiren, Wasserdampfdestilliren, Fractioniren und nochmaligem Destilliren im Dampfstrom das *m-Chlorchinolin* als farblose Krystalle, Schmelzp.  $45^\circ$ , Siedep.  $256^\circ$ . Sofort in diesem Reinheitszustande erhält man die Base durch Zersetzen des chemisch reinen *Bichromates* vom Schmelzp.  $121^\circ$ , oder mit Hülfe des *Oxalates*, seidenglänzende Nadeln, Schmelzp.  $145^\circ$ . Dieses letztere kann man Dank der Schwerlöslichkeit in Alkohol durch Versetzen der alkoholischen Lösung der rohen Base mit einer zur völligen Neutralisation nicht genügenden Menge von Oxalsäure gewinnen. — Die abweichenden Angaben Freydl's <sup>2)</sup> über das Bichromat und Nitro-m-chlorchinolin beruhen wahrscheinlich auf einer Verwechslung. — *Platinsalz*,  $(C_9H_6ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$ , gelbe Krystallnadelchen, Schmelzp.  $255^\circ$ . *Silbernitratdoppelsalz*,  $(C_9H_6ClN)_2 \cdot AgNO_3$ , Nadeln, Schmelzp.  $120^\circ$ , löslich in heissem Wasser und Alkohol. *Jodmethylat*,  $C_9H_6ClN \cdot JCH_3$ , gelbe Nadeln, Zersetzungspunkt  $172^\circ$ ; sehr leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. *Chlormethylat*, gelblichrothe, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, Schmelzp.  $122^\circ$ . *Platinsalz*,  $(C_9H_6ClN \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$ , orangegelbe Prismen und Säulen, Zersetzungspunkt  $246^\circ$ . — Durch Nitriren mit sechsfacher Menge Salpeterschwefelsäure, zuerst in der Kälte, schliesslich im Wasserbade, entsteht als einziges Product das *o-Nitro-m-chlorchinolin*, gelbe Säulen, Schmelzp.  $138^\circ$ ; sublimirt in farblosen Plättchen. In Wasser und verdünnten Säuren spurenweise löslich, leicht in organischen Solventien und in concentrirten Säuren. Liefert auch bei  $150^\circ$  keine additionellen Verbindungen. *Platinsalz*,  $[C_9H_5(NO_2)ClN \cdot HCl]_2PtCl_4$ , hellgelbe Kryställchen, durch Wasser dissociirbar, gegen  $290^\circ$  beginnt es sich zu zersetzen. — *o-Amido-*

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 270—285. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 8, 583.

*m-chlorchinolin* entsteht in Form des orangerothern, derb krystallinischen Zinndoppelsalzes, Schmelzp.  $173^{\circ}$ , wenn man die Auflösung von je 7 g Nitroverbindung in concentrirter Salzsäure mit 50 g Zinnchlorür in 350 g 20 proc. Salzsäure im Wasserbade zur Bildung klarer Lösung erhitzt. Nach Alkalisiren, Wasserdampfdestillation und Umkrystallisiren aus Alkohol bildet die freie Base gelbliche Krystallnadeln, Schmelzp.  $114^{\circ}$ , die in Wasser sehr wenig, in organischen Solventien reichlich löslich sind. Auffallend schwache, als primäres Amin durch Carbylaminreaction gekennzeichnete Base. *Chlorhydrat*,  $C_9H_5(NH_2)Cl \cdot N \cdot HCl$ , zinnberrothe Nadeln, Schmelzp.  $221^{\circ}$ . *Platinsalz*,  $[C_9H_5(NH_2)Cl \cdot N \cdot HCl]_2PtCl_4$ , gelbrothe Nadeln, Zersetzungspunkt  $246^{\circ}$ . Durch Diazoverbindung und Sandmeyer's Reaction wurde die Base in *o-m-Dichlorchinolin* übergeführt. Nach Wasserdampfdestillation und Sublimation Nadeln, Schmelzp.  $85,5^{\circ}$ . Es verbindet sich mit Jodmethyl. *Platinsalz*,  $(C_9H_5Cl_2 \cdot N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , bräunlichgelbe Krystalle; Zersetzung beginnt gegen  $250^{\circ}$ . — Das m-Chlorchinolin liefert durch dreitägiges Kochenlassen mit concentrirter Salpetersäure in sehr geringer Menge ein von Obigem verschiedenes Nitroderivat, wahrscheinlich ein *ana-Nitro-m-chlorchinolin*, Schmelzp.  $115^{\circ}$ , dessen nähere Untersuchung noch nicht beendet ist. — Wird das m-Chlorchinolinsulfat in 6 Thln. rauchender Schwefelsäure von 30 proc. Anhydridgehalt aufgelöst, 10 Stunden lang auf  $150^{\circ}$  erhitzt und nach Erkalten in die 20fache Menge Wasser eingetragen, so scheidet sich in Nadeln die *m-Chlorchinolin-o-sulfonsäure* aus. Gegen  $350^{\circ}$  erleidet sie Zersetzung. Unlöslich in organischen Solventien, ziemlich schwer in heißem Wasser. *Ammoniumsalz*,  $C_9H_5Cl \cdot N \cdot SO_3NH_4$ , Säulen. *Kaliumsalz*,  $C_9H_5Cl \cdot N \cdot SO_3K$ , Nadeln. *Silbersalz*,  $C_9H_5Cl \cdot N \cdot SO_3Ag$ , Prismen. *m-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid*,  $C_9H_5Cl \cdot N \cdot SO_2Cl$ , aus Chloroform Blättchen, Schmelzp.  $137^{\circ}$ . *m-Chlorchinolin-o-sulfamid*,  $C_9H_5Cl \cdot N \cdot SO_2NH_2$ , Nadeln, Schmelzp.  $122^{\circ}$ . In organischen Solventien leicht löslich. — Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert die Sulfonsäure die bei  $243$  bis  $244^{\circ}$  schmelzende Tetrahydrochinolin-o-sulfonsäure. v. N.

Ad. Claus und H. Howitz. o-Bromchinolin<sup>1)</sup>. — Die Base ist ein farbloses, bei  $-10^{\circ}$  noch nicht erstarrendes Oel, Siedep.  $302$  bis  $304^{\circ}$ . Ihr salzsaures, bromwasserstoffsäures und salpetersaures Salz sind leicht löslich in Wasser und krystallisiren in Nadeln, die je nach Umständen verschiedene Mengen Krystall-

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2], 48, 151—160.

wasser enthalten. Aehnliches fanden die Verfasser beim *Platinsalz*, welches nach früherer Angabe <sup>1)</sup> aus alkoholischer Lösung wasserfrei, aus kaltem Wasser mit 3 H<sub>2</sub>O, aus heissem mit 2 H<sub>2</sub>O in Nadeln krystallisirt. Das *Jodmethylat*, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>BrN·CH<sub>3</sub>J, entsteht aus Componenten schon in der Kälte, schneller bei 100 bis 110° — in diesem Falle begleitet es ein bei 165° schmelzendes, schwerer lösliches Polyjodid. Das Jodmethylat bildet gelbe Säulen oder Nadeln, Schmelzp. 280 bis 281°, unter Dissociation und Wiedervereinigung der Componenten im kälteren Theil des Röhrchens. *Jodäthylat*, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>BrN·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, gelblichgrüne Nadeln oder prismatische Aggregate. Schmelzp. 185° unter Zersetzung. — Trägt man in der Kälte das o-Bromchinolin in das zehn- bis zwölffache Gewicht eines Gemenges von 1 Thl. Schwefelsäure mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1,52), läßt mehrere Stunden stehen und gießt dann das Product in 20faches Volum Wasser, so entsteht das *ana-Nitro-o-bromchinolin*. Nadeln, Schmelzp. 137 bis 138°. Sublimirbar. Schwache Base. Die Salze dissociiren leicht. Ein Jodmethylat entstand nicht auch bei 150°. *Platinsalz*, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>·NO<sub>2</sub>·Br·N·HCl]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, orangegelbe Nadeln, durch Wasser dissociirbar, Schmelzp. 272° mit Zersetzung. — Reducirt man die Nitroverbindung in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür und zersetzt das Zinndoppelsalz durch kochendes Kali, so krystallisirt beim Erkalten der klaren Lösung das *ana-Amido-o-bromchinolin*, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>·Br·N, in gelben Nadeln, Schmelzp. 128 bis 130°. Mit Wasserdampf kaum flüchtig, sublimirbar. In Aether, Chloroform und Alkohol leicht löslich mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz. Aus kochendem Wasser krystallisirt es auch in derben Prismen. In verdünnten Säuren mit rother Farbe löslich. *Platinsalz*, (C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>·Br·N·HCl)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, orangefarbene Nadeln, zersetzt sich allmählich zwischen 260 bis 330°. — Durch Diazotiren der Amidoverbindung und Wechselwirkung mit Kupferbromürlösung gelangt man nach Alkalisiren und Ueberreiben mit Wasserdampf zu einem fast farblosen, aber nicht einheitlichen Oele. Dieses wurde in concentrirter Bromwasserstoffsäure gelöst und dann mit Wasser versetzt, wodurch eine bei 162° schmelzende, noch nicht näher untersuchte Substanz ausfällt; die Mutterlauge ergiebt dann nach Neutralisiren mit Ammoniak das *ana-o-Dibromchinolin*, Schmelzp. 127°, was über die ana-Stellung der Nitro-, resp. Amidogruppe in den betreffenden Derivaten des o-Bromchinolins entscheidet. — Schliesslich

<sup>1)</sup> Ad. Claus und V. Tornier, Ber. 20, 2877.

haben die Verfasser den sicheren Constitutionsnachweis erbracht für das bei der Nitrirung des  $\gamma$ -Bromchinolins als Nebenproduct auftretende, bei 124° schmelzende *Nitro- $\gamma$ -bromchinolin* <sup>1)</sup>, welches schon von vornherein wegen der Unfähigkeit, ein Jodmethylat zu bilden, als ein o-Nitroderivat angesprochen wurde. Dieser Körper liefs sich leicht auf übliche Weise mit Zinnchlorür und Alkoholsalzsäure zu o-Amido- $\gamma$ -bromchinolin reduciren. Mattgelbe Nadeln, Schmelzp. 107 bis 108°. Mit Wasserdampf flüchtig, sublimirbar. In Alkohol und kochendem Wasser sehr leicht löslich. In verdünnten Säuren sehr schwer löslich — seine Salze dissociiren mit Wasser. Das *saure Salz* bildet farblose, säulenförmige Krystalle, auch Nadeln. Schmelzp. 252° unter Schwärzung. — Die Diazotirung der Amidoverbindung und Wechselwirkung mit Kupferbromürlösung führt glatt zum o- $\gamma$ -Dibromchinolin, Schmelzp. 101 bis 102°, welches aus der alkalisirten Reactionsmasse mit Wasserdampf übergetrieben, und mit dem von Claus und Welter früher dargestellten Körper <sup>2)</sup> für identisch befunden wurde. v. N.

A. Welter. Jodmethylat des ana- $\gamma$ -Dibromchinolins,  $C_9H_5Br_2N.CH_3J$  <sup>3)</sup>. — J. Beckenkamp untersuchte den Körper krystallographisch: Monoklin  $a : b : c = 0,8394 : 1 : 1,5109$ ;  $\beta = 70^\circ 6'$ . v. N.

Ad. Claus und G. N. Vis. o-Nitro-ana-bromchinolin. Richtigstellung <sup>4)</sup>. — Auf Grund der vorhergehenden und noch anderer später mitzutheilenden Arbeiten wird richtiggestellt, dafs die früher <sup>5)</sup> als p-Nitro- und p-Amido-ana-bromchinolin beschriebenen Körper eigentlich als o-Nitro- und o-Amido-ana-bromchinoline aufzufassen sind, — und dafs p-ana-Dibromchinolin, nicht wie früher angegeben, bei 124°, sondern bei 127 bis 128° schmilzt. v. N.

Ad. Claus und P. Grau. Zur Kenntnifs der Jodchinoline <sup>6)</sup>. — 10 g o-Amidochinolin werden in 40 g Schwefelsäureanhydrid und 40 g Wasser gelöst, gekühlt und unter Umrühren mit 32 ccm einer 15 proc. Natriumnitritlösung versetzt. Nach paarstündigem Stehen im Eisschrank wird in diese Lösung mäfsig concentrirte Lösung von 23 g Jodkalium vorsichtig eingetragen; dabei macht sich lebhaftere Entwicklung von Stickstoff bemerkbar, welche die Bildung gewisser Mengen des Oxychinolins verursacht. Schliesslich versetzt man die Reactionsmasse mit 14 g Kupferpulver, alkalisirt und destillirt das gebildete o-Jodchinolin im Dampfstrom ab. Nadeln, Schmelzp. 136°, an der Luft am Licht

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 39, 303; 40, 391. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 42, 233. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. Kryst. 22, 130—131. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 267—269. —

<sup>5)</sup> Dasselbst [2] 40, 385—387. — <sup>6)</sup> Dasselbst [2] 48, 160—169.

unter Braunfärbung zersetzlich. In kaltem Wasser fast unlöslich, reichlich in siedendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Schwache Base, deren Salze durch Wasser und in fester Form durch die Feuchtigkeit der Luft der Dissociation anheimfallen. Analog dem o-Nitrochinolin, aber verschieden vom o-Chlor- und o-Bromchinolin, liefert es kein Jodmethylat (wenigstens nicht bei 150° im Rohr). Gegen concentrirte Salpetersäure und auch Salpeterschwefelsäure äußerst beständig, läßt sich auch bei mehrstündigem Kochen nicht nitriren. *Salssaures Salz*,  $C_9H_6JN.HCl$ , hellgelbe Prismen, Schmelzp. 183°. *Platinsalz*,  $(C_9H_6JN.HCl)_2PtCl_4$ , goldgelbe Krystalle. *Dichromat*,  $(C_9H_6JN)_2H_2Cr_2O_7$ , orangerothe, krystallinischer Niederschlag, Zersetzung bei 135°. *Nitrat*, Schmelzp. 154° mit Zersetzung. — Auf gleiche Weise wie das o-Jodchinolin wurden noch dargestellt: *p-Jodchinolin*, Krystallblätter, Schmelzp. 88°. Stärkere Base als die o-Jodverbindung. *Dichromat*, orangegelbe Nadeln, beständig gegen Wasser. Zersetzung 160 bis 175°. *Salssaures Salz*, prismatische, weingelbe Krystalle, Schmelzp. 210°; durch Wasser dissociirbar. *Platinsalz*, nadelförmige, hell röthlichgelbe Krystalle, Schmelzp. 265° unter Zersetzung. Dissociirbar. *Jodmethylat*,  $C_9H_6JN:CH_3J$ , entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Aus siedendem Wasser goldgelbe Säulen; schmilzt noch nicht bei 300°. — *ana-Jodchinolin*, Nadeln, Schmelzp. 100°. In kaltem Wasser unlöslich. *Dichromat*, citronengelber, feinkrystallinischer Niederschlag. Zersetzung 150 bis 165°. Bezüglich der Beständigkeit gegen Wasser steht es auffallender Weise in der Mitte zwischen dem o- und p-Derivat. *Salssaures Salz*, hellgelbe Prismen, Schmelzp. 235°. *Platinsalz*, gelbe Nadeln, dissociirbar. Schmelzp. 263° unter Zersetzung. *Jodmethylat*, Bildungsbedingungen analog dem p-Derivat. Aus heißem Wasser krystallisirt es in fächerförmig oder farrenkrautartig gruppirten, goldgelben Nadeln. Schmelzp. 245° unter Zersetzung. *m-Jodchinolin*, Nadeln, Schmelzp. 103°. Alle drei Jodchinoline (p-, ana-, m-) schlossen sich bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse dem o-Jodchinolin an. Nähere Untersuchung des von Claus und Massau dargestellten m-Derivates steht noch aus<sup>1)</sup>. — Nachdem aufser diesen vier Jodchinolinen betreffs der Constitution noch ein fünftes  $\alpha$ -Jodchinolin von Friedländer und Weinberg<sup>2)</sup> genau bekannt ist, so verbleibt für das sechste, bei 63° schmelzende, von La Coste<sup>3)</sup> durch Jodiren des Chinolins dargestellte Derivat nur noch  $\beta$ - oder

<sup>1)</sup> Vgl. das folgende Referat. — <sup>2)</sup> Ber. 18, 1531. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 780.



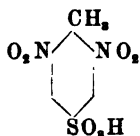
$\gamma$ -Stellung des Jodatoms frei. Nach den Analogien mit den Bromderivaten urtheilend, wäre es ein  $\gamma$ -Jodchinolin. v. N.

Ad. Claus und C. Massau. Zur Kenntniss des m-Nitrochinolins und seiner Derivate<sup>1)</sup>. — Das m-Nitrochinolin<sup>2)</sup> wird zweckmässig aus 30 g m-Nitranilin, 42 g Glycerin, 42 g Schwefelsäure und 8 g Pikrinsäure (welche als Oxydationsmittel an Stelle von Nitrobenzol tritt) durch vier- bis fünfstündiges (Anfangs Vorsicht!) Erhitzen bereitet. Die Reaktionsmasse wird mit sechs- bis achtfachem Volum Wasser verdünnt, vom Harz abfiltrirt und alkalisirt. Das nunmehr entstehende halbkrySTALLINISCHE Harz wird mit 60 Proc. Alkohol und Thierkohle ausgezogen. Das auskrySTALLISIRTE Gemisch von Phenanthrolin, m-Nitranilin und m-Nitrochinolin wird in viel Petroläther gelöst, — die zwei letzten Verbindungen krySTALLISIREN daraus neben einander — das Phenanthrolin, Schmelzp. 76°, verbleibt in der Mutterlauge. Das Nitrochinolin wird sodann auf Grund seiner geringeren Löslichkeit durch Ausziehen mit kaltem Alkohol vom m-Nitranilin getrennt. Das m-Nitrochinolin krySTALLISIRT in Plättchen, Schmelzp. 132 bis 133°. Es ist in Aether und Chloroform schon in der Kälte, in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff in der Siedehitze löslich. Sublimirbar. Mit Jodmethyl giebt es im Rohr bei 100° quantitativ das Jodmethylat,  $C_9H_6NO_2.N:CH_3J$ , welches nach Abwaschen mit Aether aus Wasser in dunkelrothen, rubinglänzenden, platten Säulen, Tafeln und Bändern anschiefst. Schmelzp. 231 bis 233° mit Schwärzung. Mit Chlorsilber liefert es das Chlormethylat,  $C_9H_6.NO_2.N:CH_3Cl$ , hellgelbe KrySTALLCHEN. Schmelzp. 212 bis 213° unter Bräunung und Aufschäumen. Mit Silbernitrat geht das Jodmethylat in das Methylnitrat,  $C_9H_6NO_2.N:CH_3.O.NO_2$ , über; hellgelbe Prismen, Schmelzp. 170° mit Zersetzung. Jodäthylat,  $C_9H_6NO_2.N:C_2H_5J$ , aus Componenten bei 120° gebildet, krySTALLISIRT aus Wasser in orangerothen Säulen. Zersetzung gegen 220°. — Vom Nitrochinolin durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung, Zersetzung des Zinndoppelsalzes (gelblichrothe Nadeln) mit Alkali und Ausäthern gelangt man zum m-Amidochinolin, Nadeln, die sich an der Luft leicht färben; Schmelzp. 188 bis 190°. Sublimirbar unter theilweiser Verkohlung, mit Wasserdampf kaum flüchtig. Platinsalz,  $(C_9H_6NH_2.N.HCl)_2PtCl_4$ , goldgelber, krySTALLINISCHER Niederschlag. Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. — Ausgehend vom m-Amidochinolin haben die Verfasser auf üblichen

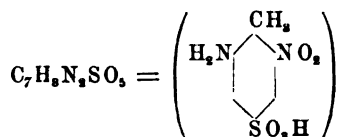
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 170—179. — <sup>2)</sup> Claus u. Stiebel, Ber. 20, 3096.

Wegen Cl, Br, J, OH an Stelle der  $\text{NH}_2$ -Gruppe in das Chinolinmolekül eingeführt und so die Zugehörigkeit der betreffenden, schon früher bekannten Derivate zur m-Reihe unzweifelhaft festgestellt. v. N.

W. Marckwald<sup>1)</sup> wies in einer „über die Constitution der Ringsysteme“ betitelten Abhandlung auf Grund der im Folgenden beschriebenen experimentellen Untersuchungen nach, daß eine Reihe von Thatsachen nur mit der Kekulé'schen Benzoltheorie und den aus ihr sich ergebenden Naphtalin- und Chinolinformeln vereinbar ist, und daß die Existenzfähigkeit von Parabindungen in Benzolderivaten, die bisher noch nirgends nachgewiesen worden ist, durch eben jene Thatsachen sehr unwahrscheinlich gemacht wird. In Gemeinschaft mit L. Berndt berichtete er über *Derivate der Toluylendiaminsulfonsäure*. Die schon von Schwanert 1877 dargestellte *Dinitrotoluolsulfonsäure*

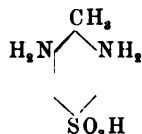


wurde durch Eintragen von Toluol (200 g) in das gleiche Volum rauchender Schwefelsäure, Versetzen der Masse nach dem Erkalten mit Salpetersäure (1 kg) vom spec. Gew. 1,52, mehrstündiges Kochen am Rückflusskühler, Abdestilliren der Salpetersäure und Versetzen des beim Abkühlen erstarrenden, in Wasser gelösten Rückstandes bis zur Sättigung mit Baryumcarbonat gewonnen, indem hierbei neben Baryumsulfat das Baryumsalz der Dinitrotoluolsulfonsäure ausfällt, während die leicht löslichen Salze der isomeren Säuren in Lösung bleiben. Wird dieses Baryumsalz der Dinitrotoluolsulfonsäure in siedendem Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, die Lösung nach dem Abfiltriren des Baryumsulfatniederschlags mit Ammoniak übersättigt und unter stetem Erwärmen Schwefelwasserstoff in dieselbe eingeleitet, so lange noch Schwefel abgeschieden wird, so erhält man nach dem Uebersättigen mit Salzsäure die *Nitroamidotoluolsulfonsäure*



<sup>1)</sup> Ann. Chem. 274, 331.

in feinen, in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer, in den meisten übrigen Lösungsmitteln nicht löslichen Nadeln. 1 Thl. Säure löst sich bei 19° in 102,7 Thln. Wasser. Das *Natriumsalz*,  $C_7H_7N_2SO_3Na$ , ist sehr leicht löslich. Das *Kaliumsalz*,  $C_7H_7N_2SO_3K$ , bildet gelbbraune, wasserfreie, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser mäßig lösliche Blättchen. Das *Baryumsalz*,  $(C_7H_7N_2SO_3)_2Ba \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ , krystallisirt in hellgelben, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser etwas leichter löslichen Nadeln. Das *Calciumsalz*,  $(C_7H_7N_2SO_3)_2Ca$ , bildet hellgelbe, auch in kaltem Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Silbersalz*,  $C_7H_7N_2SO_3Ag \cdot \frac{1}{2}H_2O$ , fällt in weissen, seideartigen, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslichen Nadeln aus. Durch Reduction mit Zinn (3,1 Thle.) und Salzsäure (5,5 Thle.) geht die Nitroamidotoluolsulfosäure in die *Diamidotoluolsulfosäure*



über, welche letztere (6,5 g) durch Erhitzen mit Nitrobenzol (1,8 g), Glycerin (9 g) und concentrirter Schwefelsäure (7,5 g) in die gelbrothe, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht, in den übrigen Lösungsmitteln nicht lösliche, bei 130° an der Luft sich zinnoberroth färbende Nadeln bildende *o-Methyl-m-amidochinolin-ana-sulfosäure*,  $C_{10}H_9N_2SO_3 \cdot H_2O$ , übergeführt wurde. Die Lösung der Säure färbt sich in der Hitze auf Zusatz von Eisenchlorid tiefbraun. Das *Kaliumsalz* wurde nicht krystallisirt erhalten. Das *Natriumsalz*,  $C_{10}H_9N_2SO_3Na$ , bildet lange, hellgelbe, in kaltem Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Das *Baryumsalz*,  $(C_{10}H_9N_2SO_3)_2Ba \cdot 2H_2O$ , scheidet sich aus der concentrirten Lösung in lehmfarbenen, leicht löslichen Krystallen ab. Das *Calciumsalz*,  $(C_{10}H_9N_2SO_3)_2Ca$ , krystallisirt in gelben, leicht löslichen Nadeln. Das *Silbersalz*,  $C_{10}H_9N_2SO_3Ag \cdot 2H_2O$ , fällt in gelben, an der Luft sich bräunenden, in kaltem Wasser schwer löslichen, beim Kochen mit Wasser sich zersetzenden Krystallen aus. Das *Kupfersalz*,  $(C_{10}H_9N_2SO_3)_2Cu \cdot H_2O$ , wird in hellgelben, in heißem Wasser löslichen Nadeln mit grünlichem Schein erhalten. Durch dreistündiges Erhitzen der Toluylendiaminsulfosäure (6,4 g) mit Salzsäure (6 g) vom spec. Gew. 1,12 und Paraldehyd (4,5 g) wurde *o-Methyl-m-amidochinaldin-ana-sulfosäure*,  $C_{11}H_{12}N_2SO_3 \cdot 2H_2O$ , in hellgelben, derben, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht, in den meisten übrigen Lösungs-

mitteln nicht löslichen Nadeln gewonnen. Die wässrige Lösung der Säure wird beim Erhitzen mit Eisenchlorid tiefbraun gefärbt. Das *Kaliumsalz*,  $C_{11}H_{11}N_2SO_3K$ , bildet gelbbraune, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Nadeln. Das *Natriumsalz*,  $C_{11}H_{11}N_2SO_3Na$ , krystallisirt in hellgelben, in Wasser leicht löslichen Prismen. Das *Baryumsalz*,  $(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2Ba \cdot 4H_2O$ , fällt in feinen, weissen, auch in heissem Wasser sehr schwer löslichen Nadeln aus. Das *Calciumsalz*,  $(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2Ca$ , scheidet sich in vieleckigen, ebenfalls schwer löslichen Täfelchen ab. Das *Silbersalz*,  $C_{11}H_{11}N_2SO_3Ag$ , wird in hellgelben, wasserfreien, in heissem Wasser ziemlich löslichen Nadeln erhalten. Das *Bleisalz*,  $(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2Pb$ , bildet hellgelbe, wasserfreie, auch in heissem Wasser schwer lösliche Prismen mit röthlichem Schein. Das *Kupfersalz*,  $(C_{11}H_{11}N_2SO_3)_2Cu \cdot H_2O$ , endlich krystallisirt in grünlichweissen, in heissem Wasser etwas löslichen Blättchen. Werden die hier beschriebenen Chinolin- und Chinaldin-derivate wiederholt der Skraup'schen bezw. Doebner-Miller'schen Reaction unterworfen, so werden sie unverändert wiedergewonnen. — Im Weiteren berichtete Verfasser gemeinsam mit M. Busse über *Derivate der Toluylendiamincarbonsäure*. Von der nach Angaben von Claus und Joachim<sup>1)</sup>, sowie von Claus und Beysen<sup>2)</sup> aus der Dinitrotoluylsäure von Brückner<sup>3)</sup> gewonnenen *Diamidotoluylsäure*,  $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot H_2O$ , wurde nachgewiesen, daß sie mit 1 Mol. Wasser krystallisirt, und das *Sulfat* der Säure  $C_8H_{10}N_2O_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$  in gelben, 3 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln krystallisirt erhalten. Durch vier- bis fünfständiges Erhitzen von Diamidotoluylsäure (4 Thle.) mit Nitrobenzol ( $1\frac{1}{2}$  Thle.), concentrirter Schwefelsäure (6 Thle.) und Glycerin (7 Thle.) wurde *o-Methyl-m-amidochinolin-ana-carbonsäure*,  $C_{11}H_{10}N_2O_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ , in schwefelgelben, in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, in heissem Wasser leichter, in Eisessig leicht löslichen, gegen  $270^\circ$ , ohne zu schmelzen, sich zersetzenden Krystallen gewonnen. Diese Säure bildet sowohl mit Basen, wie mit Säuren Salze. Letztere sind meist in Wasser ziemlich schwer, in Mineralsäuren aber leicht löslich. Das *salzsaure Salz*,  $C_{11}H_{10}N_2O_2 \cdot HCl$ , wird in hellgelben Krystallen erhalten. Das *Sulfat*,  $(C_{11}H_{10}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , scheidet sich in dicken, braunen Krystallen aus. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{11}H_{10}N_2O_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , fällt in langen, verfilzten, gelben, auch in heissem Wasser schwer löslichen Nadeln

<sup>1)</sup> JB. f. 1891, S. 1867 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 1870 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1875, S. 582 ff.

aus. Das *Bichromat*,  $(C_{11}H_{10}N_2O_3)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , bildet bräunlich-gelbe, auch in heißem Wasser sehr schwer lösliche Kryställchen. Das *Pikrat*,  $C_{11}H_{10}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , stellt hellgelbe, sehr schwer lösliche Nadeln dar. Das *Silbersalz*,  $C_{11}H_9N_2O_3Ag$ , fällt in rein weißen, krystallinischen Flocken aus. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Säure in das Acetylderivat, die hellgraue, pulverige, in allen Lösungsmitteln äußerst schwer lösliche, bei 300° noch nicht schmelzende Kryställchen bildende *m-Acetamido-o-methylchinolin-ana-carbonsäure*,  $C_{13}H_{12}N_2O_5$ , übergeführt, welche ein rein weißes *Silbersalz*,  $C_{13}H_{11}N_2O_5Ag$ , liefert. Bei der trockenen Destillation der Amidomethylchinolincarbonsäure erhält man *m-Amido-o-methylchinolin*,  $C_{10}H_{10}N_2$ , in weißen, bei 129° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton leicht, in Ligroin und Wasser sehr wenig löslichen Prismen. Von Salzen des Amidomethylchinolins sind das *Pikrat*,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , das *Chromat*,  $(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , und das *Platindoppelsalz*,  $(C_{10}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , schwer löslich und rothgelb gefärbt. Durch Kochen des Amidomethylchinolins mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure wurde festgestellt, daß an dasselbe kein Pyridinring mehr angelagert werden kann. *m-Amido-o-methylchinaldin-ana-carbonsäure*,  $C_{12}H_{12}N_2O_3$ , durch mehrstündiges Erhitzen von Diamidotoluylsäure (6 Thle.) mit Paraldehyd (5 Thle.) und concentrirter Salzsäure (35 Thle.) dargestellt, bildet goldgelbe, in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Benzol wenig, in siedender, verdünnter Essigsäure ziemlich leicht, in Eisessig leicht lösliche, bei sehr hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, sich zersetzende Kryställchen. Das *salzsaure Salz*,  $C_{12}H_{12}N_2O_3 \cdot HCl$ , krystallisirt in gelben, etwas rothstichigen, in Wasser leicht, in Salzsäure schwerer, in Alkohol nicht löslichen Nadeln. Das *Sulfat*,  $(C_{12}H_{12}N_2O_3)_2 \cdot H_2SO_4$ , wird in mäßig löslichen, gelben, verfilzten Nadeln erhalten. Das *Bichromat*,  $(C_{12}H_{12}N_2O_3)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , fällt in langen, orangefarbenen, schwer löslichen Prismen aus. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{12}H_{12}N_2O_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , bildet ziegelrothe, schwer lösliche Krystalle. Das *Pikrat*,  $C_{12}H_{12}N_2O_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , krystallisirt in langen, goldgelben, schwer löslichen Nadeln. Das *Silbersalz*,  $C_{12}H_{11}N_2O_3Ag$ , fällt als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Die durch Kochen der Amidomethylchinaldincarbonsäure mit Essigsäureanhydrid gewonnene *m-Acetamido-o-methylchinaldin-ana-carbonsäure*,  $C_{14}H_{14}N_2O_5$ , bildet hellgraue, in den meisten Lösungsmitteln schwer, in siedendem Eisessig ziemlich leicht lösliche Nadelchen. Das *Silbersalz*,  $C_{14}H_{13}N_2O_5Ag$ , fällt als weißer, lichtempfindlicher Niederschlag aus. Das bei der trockenen Destillation der Amidomethylchinaldin-

carbonsäure entstehende *m-Amido-o-methylchinaldin*,  $C_{11}H_{12}N_2$ , krystallisirt in langen, durchsichtigen, bei  $104^\circ$  schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leichter, in den meisten übrigen Lösungsmitteln leicht löslichen Spiessen. Das *Bichromat*,  $(C_{11}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , stellt gelbe, in heißem Wasser leicht lösliche Krystalle dar. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{11}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , scheidet sich in gelben, in heißem Wasser ebenfalls leicht löslichen Krystallen ab. Das *Pikrat* bildet gelbe, verfilzte, in heißem Alkohol leicht lösliche Krystalle. — Hieran anschließend berichtete Verfasser über das *Benzo-p-phenanthrolin*,  $C_{16}H_{10}N_2$ , welches er durch vierstündiges Erhitzen des durch Reduction des  $\alpha_1 - \alpha_2$ -Nitronaphtylamins gewonnenen  $\alpha_1 - \alpha_2$ -Naphtylendiamins (5 Thle.) mit Nitrobenzol (2,3 Thle.), Glycerin (12 Thle.) und concentrirter Schwefelsäure (10 Thle.) erhielt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in dünnen, durchsichtigen Tafeln oder Nadeln, aus heißem Wasser in mikroskopischen Nadelchen, ist in kaltem und heißem Wasser sehr schwer, in Alkohol und Benzol in der Kälte wenig, in der Hitze ziemlich leicht, in Aether mäßig, in Chloroform leicht löslich, schmilzt bei  $160^\circ$  und destillirt weit über dem Siedepunkte des Quecksilbers völlig unzersetzt. Das *salzsaure Salz*,  $C_{16}H_{10}N_2 \cdot HCl$ , bildet feine, gelbliche, in Wasser mäßig, in Salzsäure leicht lösliche Nadelchen. Das *Nitrat*,  $C_{16}H_{10}N_2 \cdot HNO_3$ , stellt schwach bräunliche, in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser leicht lösliche Nadelchen dar. Das *Sulfat*,  $(C_{16}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , wird in gelbbraunen, in Wasser leicht, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslichen Kryställchen erhalten. Das *Bichromat*,  $(C_{16}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , krystallisirt in orangerothern, sehr schwer löslichen Nadeln. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{16}H_{10}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , bildet einen gelben, körnig krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag. Das *Pikrat*,  $C_{16}H_{10}N_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ , endlich wird in gelben, verfilzten, schwer löslichen, bei  $256^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten. — Schliesslich berichtete Verfasser gemeinsam mit C. Schmidt über eine auf die Baeyer'sche Chinolinsynthese bezügliche Untersuchung. Sie erhielten durch Erhitzen von p-Phenylendiamin (1 Mol.) mit Acetylaceton (2 Mol.) auf  $120^\circ$  oder auch durch mehrstündiges Kochen der berechneten Mengen von p-Phenylendiamin und Acetylaceton in Eisessiglösung *p-Phenylendiimidopropylmethylketon*,  $C_{16}H_{20}N_2O_2$ , in schwach gelblichen, perlmutterglänzenden, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Wasser und Ligroin nicht löslichen, bei  $175^\circ$  schmelzenden Blättchen. Alle Versuche, diese Verbindung zu einem Chinolinderivat zu condensiren, schlugen fehl. Beim Lösen von

*m*-Phenylendiamin in der berechneten Menge Acetylaceton unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig wurde *m*-Phenylendiimidopropylmethylketon,  $C_{16}H_{20}N_2O_2$ , in hellgelben, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Wasser und Ligroin nicht löslichen, bei 135° schmelzenden Spiessen gewonnen. Beim Erhitzen mit der 20 fachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 100° oder beim mehrstündigen Kochen mit Eisessig am Rückflusskühler geht es in *Amido- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchinolin*,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot 2H_2O$ , über, welches aus Ligroin in weissen, verfilzten Nadeln krystallisirt, die gegen 94° sich zu verflüssigen beginnen, aber erst über 100° völlig schmelzen. Die Verbindung destillirt ohne erhebliche Zersetzung. Das *salsaure Salz*,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot HCl$ , ist krystallinisch. Das *Sulfat*,  $(C_{11}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver. Das *Nitrat*,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot HNO_3$ , krystallisirt in gelben, fächerförmig angeordneten, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{11}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , fällt in rothen, schwer löslichen Nadeln aus. Das *Bichromat*,  $(C_{11}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , bildet kleine, orangefarbene Nadeln. Das *Pikrat*,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , krystallisirt in langen, gelben, verfilzten, bei 215 bis 217° schmelzenden Nadeln. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Amidodimethylchinolin in das schwach gelbliche, bei 212° schmelzende Nadeln darstellende *Acetamido- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchinolin*,  $C_{11}H_{11}N_2 \cdot OC_2H_5$ , übergeführt. Das *Bichromat* desselben,  $(C_{13}H_{14}N_2O)_2 \cdot H_2Cr_2O_7$ , krystallisirt in rothen, sternförmig gruppirten Nadeln. Der durch Kochen äquimolekularer Mengen von Phenylsenföl und Amidodimethylchinolin in alkoholischer Lösung gewonnene *Phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchinolythioharnstoff*,  $CS(-NH C_6H_5, -NH C_{11}H_{10}N)$ , bildet ein gelbes, in Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol wenig, in Wasser nicht lösliches Krystallpulver, welches nur noch schwach basische Eigenschaften besitzt, bei 147° zusammensintert und bei 173 bis 174° schmilzt. Der auf gleiche Weise dargestellte *p-Tolyl- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchinolythioharnstoff* zeigt das gleiche Verhalten, wie die vorbeschriebene Verbindung und schmilzt bei 142°. Während das Amidodimethylchinolin nicht befähigt ist, nach der Baeyer'schen Methode noch einen Pyridinring anzulagern, läßt sich dagegen mittelst der Skraup'schen Reaction an dasselbe in durchaus normaler Weise, durch etwa sechstündiges Kochen von Amidodimethylchinolin (7½ Thle.) mit Nitrobenzol (2½ Thle.), Glycerin (12 Thle.) und concentrirter Schwefelsäure (10 Thle.), noch ein Pyridinring anlagern, wobei  *$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylphenanthrolin*,  $C_{14}H_{12}N_2$ , erhalten wird. Dasselbe bildet, aus Ligroin krystallisirt, rein weisse, bei 106 bis 107°

schmelzende, in Alkohol und heißem Ligroin leicht, in kaltem Ligroin, sowie in Aether und Wasser wenig lösliche Krystalle. Das *Platindoppelsalz*,  $(C_{14}H_{12}N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , stellt einen gelben, krystallinischen, stark hygroskopischen Niederschlag dar. Das *Pikrat*,  $C_{14}H_{12}N_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ , krystallisirt in gelben, glänzenden, bei 230°, ohne zu schmelzen, sich zersetzenden Blättchen. *Wt.*

A. Combes. Methode zur Darstellung von Amidochinolinen<sup>1)</sup>. — Die Methode von A. Combes zur Darstellung von Amidochinolinen besteht darin, daß man das 2,4-Pentandion (Acetylaceton) auf ein aromatisches Diamin einwirken läßt und das Condensationsproduct dann mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Wenn die beiden Amidgruppen in den Diaminen an den gleichen Benzolkern gekettet sind, erhält man immer ein Amidochinolin, was aber nicht der Fall ist, wenn die beiden Amidgruppen an zwei verschiedene Kerne gebunden sind. Combes erhielt auf diese Weise durch Behandeln von Benzidin mit Acetylaceton zuerst ein Condensationsproduct von der Formel  $C_{22}H_{24}N_2O_2$  und aus diesem durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei 100° ein *Amidophenylchinolin* und gleichzeitig das *Tetramethyldichinolin*,  $C_{22}H_{20}N_2$ , vom Schmelzp. 235°. *Wt.*

Julius Ephraim. Ueber Amidoderivate des Chinolins. III.<sup>2)</sup>. — Im Anschluß an seine früheren Untersuchungen beschreibt der Verfasser das *Phenylhydrazo-γ-chinaldin*,  $C_9H_5(CH_3)N \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ , als gelbliche Krystalle, Schmelzp. 134 bis 135°. Sein Chlorhydrat bildet gelbbraune Nadeln, Schmelzp. 272° mit Zersetzung. Durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure erleidet der Körper Spaltung in das *γ-Amidochinaldin*,  $C_{10}H_{10}N_2$ , Nadeln, Schmelzp. 168°. Löslich in wässerigem Alkohol, Benzol oder Xylol. Platindoppelsalz, Schmelzp. 228°. — Um die Beweglichkeit der Halogenatome in der α- und γ-Stellung des Stickstoffringes des Chinolins und ihre Austauschbarkeit gegen basische Reste näher zu prüfen, wurde das vom Kynurin derivirende γ-Chlorchinolin schon bei 120° mit Anilin zu *salzsaurem γ-Phenylamidochinolin*,  $C_9H_5N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot HCl$ , condensirt. Gelbe Säulen, Schmelzp. 244°. In heißem Wasser und Alkohol löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich. Die freie Base bildet Nadeln. Schmelzp. 198°. Der Versuch entscheidet über die γ-Stellung der Hydroxylgruppe im Kynurin und in der Kynurinsäure. — Das α,γ-Dichlorchinolin geht mit 1½-facher Menge Anilin bei 130° in das α,γ-Dianilidochinolin,  $C_9H_5N(NHC_6H_5)_2$ , über. Schmelzp. 149°.

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [8] 9, 295. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2227—2230.



Das  $\alpha$ -Aethoxy- $\gamma$ -chlorchinolin ergibt  $\alpha$ -Aethoxy- $\gamma$ -Phenylamidochinolin,  $C_{13}H_{16}N_2O$ , Nadeln, Schmelzp. 270°. Dagegen gelingt bekanntlich der Ersatz des Chloratoms im  $\gamma$ -Chlorcarbostyrol nicht, wodurch der eigenthümliche, die Austauschbarkeit des  $\gamma$ -Chloratoms erschwerende Einfluß der Hydroxylgruppe (im Gegensatz zum anderen Chloratom resp. der Aethoxylgruppe) zum Vorschein kommt. Ein in  $\beta$ -Stellung vorhandenes Halogenatom ist nicht gegen basische Reste oder die Aethoxylgruppe zu ersetzen. v. N.

G. N. Vis. Isomere und Verwandte des Analgens<sup>1)</sup>. — Das Analgen, ein therapeutisch wichtiges geschmackloses Nervinum, entsteht aus den früher<sup>2)</sup> beschriebenen Zwischenproducten, und zwar aus o-Aethoxy-ana-amidochinolin durch Benzoylirung nach Schotten-Baumann's Methode, zweckmäßig unter Anwendung von Sodalösung an Stelle von kaustischen Laugen. o-Aethoxy-ana-monobenzoylamidochinolin,  $C_9H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot N$ , bildet, aus heißem Alkohol krystallisirt, weiße Kryställchen, die in kaltem Alkohol sehr schwer, in Wasser unlöslich sind. Löslich in verdünnten Säuren, erleidet beim Kochen in diesen Lösungen wie auch durch Alkalien keine Verseifung. Die Salze sind durch Wasser dissociirbar. Vom Organismus wird es theils total zerstört, theils als den Urin röthlich färbendes harnsaures Aethoxyamidochinolin ausgeschieden. — Es wurden noch folgende dem Analgen verwandte Derivate dargestellt: Das durch Jodmethyl und Alkali in den Methyläther übergeführte o-Oxychinolin wurde in rohem Zustande als schwefelsaures Salz mit vier- bis fünffacher Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) in der Zeit von 50 bis 60 Stunden nitriert. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich zunächst ein Dinitro-o-Methoxychinolin, dann in Prismen das Nitrat des o-Methoxy-ana-Nitrochinolins aus. Mit Ammoniak in Freiheit gesetztes Methoxynitrochinolin schmilzt bei 151,5° und ist in heißem Alkohol leicht, in Wasser unlöslich. Schmeckt bitter. o-Methoxy-ana-amidochinolin, gelbe Nadeln, Schmelzp. 155 bis 156°. Aus Wasser krystallisirt es mit 1 Mol.  $H_2O$  und schmilzt dann bei 76°. Sein Acetylderivat,  $C_9H_5 \cdot OCH_3 \cdot NH \cdot COCH_3 \cdot N + H_2O$ , bildet octaëderähnliche Krystalle, Schmelzp. 179°. In heißem Wasser schwer löslich. Innerlich eingenommen, wird es theils unverändert im Harn abgeschieden und theils verseift zu Essigsäure und Amido-Methoxychinolin. Das Benzoylderivat krystallisirt aus heißem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, in Nadeln, Schmelzp. 268 bis 269°. Mit Säuren

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 24–30. — <sup>2)</sup> Daselbst [2] 45, 530.

bildet es leicht lösliche Salze, auch ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platinsalz. — Das *p*-Aethoxy-ana-Nitrochinolin ist das einzige Nitrirungsproduct des *p*-Aethoxychinolins. Aus Alkohol blafsgelbe Nadeln. Schmelzp. 111°. In Wasser fast unlöslich. Schmeckt intensiv süß. *Platindoppelsalz*, Schmelzp. 200° unter Zersetzung. Der Nachweis der ana-Stellung der Nitrogruppe wurde auf zwei Wegen erbracht. 1. Durch Ueberführung in das bekannte *p*-Oxy-a-Nitrochinolin <sup>1)</sup>, Schmelzp. 138 bis 139° (2½ stündiges Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180 bis 190°). 2. Durch Identificirung mit dem durch Bromiren des *p*-Oxychinolins entstehenden *p*-Oxy-a-bromchinolin: das *p*-Aethoxy-a-nitrochinolin wurde durch Amido- und Diazoverbindung in das *p*-Aethoxy-a-Bromchinolin übergeführt; aus heißem Alkohol Nadeln, Schmelzpunkt nach dem Trocknen 81 bis 82° C.; dieses war identisch mit einem durch Aetherificirung aus *p*-Oxy-a-bromchinolin dargestellten Körper. *p*-Aethoxy-ana-Amidochinolin krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in gelben Nadeln, die nach dem Trocknen bei 115 bis 116° schmelzen. In heißem Wasser und Alkohol leicht, in der Kälte schwer löslich. Das *Acetylderivat*, Blättchen, 163°, in heißem Wasser leicht löslich. Bildet leicht lösliche Salze. Im Organismus wird es in Aethoxyamidochinolin gespalten und als harnsaures Salz im Urin, dem es dunkelrothe Färbung ertheilt, entfernt. Das *Benzoylderivat* aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, compacte Krystalle. Schmelzp. 144°. Salze und Verhalten im Organismus wie bei der Acetylverbindung. v. N.

Dahl und Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von *o*-Aethoxy-ana-benzoylamidochinolin <sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 65111 vom 10. Januar 1892. — Durch Benzoyliren von *o*-Aethoxy-ana-amidochinolin mit Benzoylchlorid gewinnt man das *o*-Aethoxy-ana-benzoylamidochinolin, welches aus Alkohol in bei 206° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann. Sd.

Dahl und Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von *o*-Aethoxy-ana-acetylamidochinolin <sup>3)</sup>. D. R.-P. Nr. 65102 vom 2. October 1891. — Das bei der Reduction von *o*-Aethoxy-ana-nitrochinolin mit Zinnchlorür entstehende Zinndoppelsalz des *o*-Aethoxy-ana-amidochinolins <sup>4)</sup> kann direct durch Behandlung mit Eisessig und essigsauerm Natrium oder Essigsäureanhydrid in das *o*-Aethoxy-ana-acetylamidochinolin übergeführt werden. Sd.

Dahl und Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von

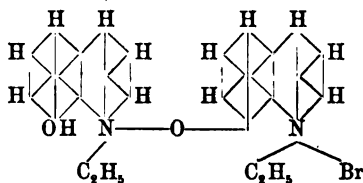
<sup>1)</sup> Skraup, Monatsh. Chem. 3, 551; Matheus, Ber. 21, 1886. —

<sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 69. — <sup>3)</sup> Daselbst. — <sup>4)</sup> Ber. 25, Ref. 301.

p-Aethoxyacetylamidochinolin<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 69 035 vom 4. October 1892. — p-Aethoxychinolin wird als solches oder in Form des Sulfates oder Nitrates mittelst Salpetersäure (oder Salpeterschwefelsäure) in das p-Aethoxynitrochinolin vom Schmelzp. 111° übergeführt, dieses in üblicher Weise reducirt und das p-Aethoxyamidochinolin (Schmelzp. 115 bis 116°) mit Eisessig oder mit Eisessig und Essigsäureanhydrid, oder in Form des salzsauren oder Zinndoppelsalzes mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron acetylirt. Das p-Aethoxyacetylamidochinolin schmilzt bei 163 bis 163,5°, die entsprechende Benzoylverbindung bei 143,5°. Beide Körper besitzen antipyretische und antineuralgische Eigenschaften. *Sd.*

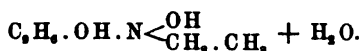
Dahl und Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung von o-Methoxy-ana-acetylamidochinolin<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 65 110 vom 10. Januar 1892. — Der von Fischer und Renouf erhaltene o-Oxychinolinmethylläther<sup>3)</sup> wird zunächst in das in Alkohol leicht, in Wasser unlösliche o-Methoxy-ana-nitrochinolin vom Schmelzp. 151,5° übergeführt. Durch Reduction des Nitrokörpers mit Zinn (Eisenfeile) und Salzsäure, oder mit Zinnchlorür und Salzsäure, entsteht das in gelben Nadeln krystallisirende, in Alkohol lösliche o-Methoxy-ana-amidochinolin vom Schmelzp. 155 bis 156°, welches durch Acetylirung in das o-Methoxy-ana-monoacetylamidochinolin übergeführt werden kann. Dieser Körper ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt bei 178 bis 179° und besitzt antipyretische und antineuralgische Eigenschaften. *Sd.*

Ad. Claus und H. Howitz. Zur Kenntniss der Oxychinoline<sup>4)</sup>. — Im Anschluß an frühere Untersuchung<sup>5)</sup> der Verfasser hat Hr. Mohl folgende Körper dargestellt: o-Oxychinolinbromäthylat,  $C_{12}H_{12}NOBr + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Entsteht aus Componenten bei 100° im Verlauf von 12 bis 14 Stunden. In Wasser sehr leicht löslich. Hellgelbe Prismen. Schmelzpunkt wasserfrei bei 166°. Das intermediäre Zersetzungsproduct, welches unter dem Einfluß von  $\frac{1}{2}$  Mol. Alkalihydrat oder Ammoniak entsteht:



<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 651. — <sup>2)</sup> Daselbst, Ref. 69. — <sup>3)</sup> Ber. 14, 2570. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 426—438. — <sup>5)</sup> Daselbst [2] 45, 257.

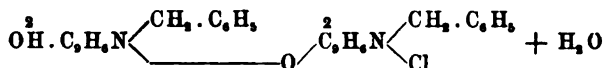
krystallisirt in scharlachrothen Nadeln, die bei raschem Erhitzen bei 177° schmelzen. Mit wenigstens 1½ Mol. Alkali oder besser Silberoxyd entsteht o-Oxychinolinäthyl oxydhydrat:



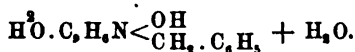
Dunkel granatrothe Krystalle, in Alkohol leicht, in Aether unlöslich; schmelzen in Krystallwasser bei 72°, wasserfrei zersetzen sie sich oberhalb 220°. — o-Oxychinolinchlorbenzylat:



entsteht aus Componenten durch 18- bis 20stündiges Erhitzen auf 130 bis 135° im Rohr. Goldgelbe, körnige Krystalle, Schmelzpunkt wasserfrei 182°. In heißem Wasser sehr leicht löslich. Das intermediäre Zersetzungsproduct



bildet feine orangerothe Nadeln. Schmelzpunkt unscharf gegen 145°. In Wasser leicht löslich. o-Oxychinolinbenzyloxydhydrat:



Dunkel granatrothe Prismen und Säulen, in Wasser leicht, in Aether unlöslich. Schmelzp. 140 bis 150°. — Nach bisherigen Erfahrungen scheint es den Verfassern, daß die Bildung intermediärer Verseifungsproducte an die Peribeziehung zwischen Hydroxyl und Chinolinstickstoff geknüpft ist, während die Bildung quaternärer beständiger Ammoniumhydroxyde vom Vorhandensein einer Hydroxylgruppe *wahrscheinlich an beliebiger Stelle* des Benzolkernes abhängt. Diese Annahme wird bestätigt durch die Untersuchung von Dr. Grau, welcher Abkömmlinge des ana-Oxychinolin-Jodmethyldates studirte. ana-Oxychinolin,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ , kann aus der ana-Sulfonsäure des Chinolins durch Verschmelzen mit Kali wie auch aus ana-Amidochinolin durch Diazoverbindung oder durch Erhitzen mit Salzsäure (je 4 g Amidochinolinchlorhydrat, 25 g rauchender Salzsäure, vier bis fünf Stunden lang auf 215 bis 220°) dargestellt werden. Gelbliches, krystallinisches Pulver, Schmelzp. 224°, unscharf. Mit Wasserdampf kaum flüchtig, sublimirbar, in Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich löslich in

heißem Wasser, schwer in Aether. Chlorhydrat,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{HCl}$ , gelbe Krystallsäulchen, Schmelzp. 240°. Platinsalz,  $[\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , gelbe Krystalle, Zersetzung bei 230°. Jod-

*methylyat*,  $\text{H.O.C}_9\text{H}_6\text{N.CH}_3\text{J}$ , in Wasser ziemlich leicht löslich, krystallisirt in braunrothen Säulen oder goldgelben Krystallaggregaten. Schmelzp.  $224^\circ$ . *ana-Oxychinolinmethyloxyhydrat*,  $\text{H.O.C}_9\text{H}_6\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , dunkelrothe, glasglänzende Säulen, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer in Chloroform, unlöslich in Aether. Die frühere Angabe<sup>1)</sup>, daß ana-Oxy-p-chlorchinolin-jodmethylyat mit Kali eine ätherlösliche Base liefert, wird als irrthümlich widerrufen. — Am Schluß ihrer Arbeit zeichnen die Verfasser den Weg vor, welchen sie im Gebiete der Alkylate der Isochinolinreihe und der amidirten Derivate der Chinolinreihe demnächst betreten werden.

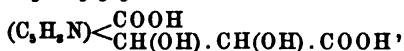
v. N.

Ad. Claus. m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure (Loretin), ein neues Antisepticum zum Ersatz des Jodoforms<sup>2)</sup>. — Die von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. übernommene Darstellung des *Loretins* im Großen geschieht nach dem D. R.-P. Nr. 72942 in folgender Weise: Aequivalente Mengen Oxychinolinsulfonsäure, Kaliumcarbonat und Jodkalium werden mit der ein Atom actives Chlor repräsentirenden Menge Chlorkalk innig vermischt und mit Salzsäure zur Umsetzung gebracht. Der entstandene jodoxychinolinsulfonsaure Kalk wird nach Auswaschen durch Salzsäure zerlegt. Das freie Loretin krystallisirt in der labilen Form prachtvoller Säulen und in stabilen intensiv gelben Krystallplättchen. In reinem Zustande ist es sehr beständig und erleidet nur beim Zusammenkommen mit den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und den freien Halogenen Chlor und Brom, sowie mit gewissen, selbst in Veränderung begriffenen, organischen Substanzen Zersetzung. Es bräunt sich bei  $250^\circ$ , zersetzt sich total bei  $280^\circ$ . Durch Einwirkung der Salpetersäure geht es unter Eliminirung von Jod in m-ana-Dinitro-o-oxychinolin, Schmelzp.  $276^\circ$ , über. In Wasser und Alkohol ist das Loretin sehr wenig löslich, praktisch unlöslich in Aether, Benzol etc., leicht löslich in heißem Schwefelsäurehydrat. Es treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus unter Bildung neutraler Salze, basische Salze, in denen auch der Wasserstoff des Phenolhydroxyls gegen Metall ausgetauscht ist, entstehen nur mit freien Metallhydroxyden. In Wasser sind löslich: die neutralen und basischen Salze der Alkalien, das neutrale Magnesium- und Aluminiumsalz; die übrigen sind praktisch unlöslich. Das neutrale Ammoniaksalz bildet glitzernde Flittern oder große,

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 45, 250. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 231, 704—715.

harte, sechskantige Prismen. Das neutrale Kaliumsalz,  $C_9H_4J.OH.SO_3K.N$ , kurze Prismen, das neutrale Natriumsalz,  $C_9H_4J.OH.SO_3Na.N$ , farblose Säulen und harte Nadeln. Die basischen Alkalisalze bilden schöne, schwach gelb gefärbte Krystalle. Das neutrale Calciumsalz bildet prachtvolle hellrothe Prismen und kurze Säulen, das basische Salz gelbe, dünne Nadeln. Das Loretin wie seine neutralen Salze giebt mit Eisenchlorid intensiv grüne Färbung, eine Reaction auf Eisenoxyd, die noch schärfer ist, als die von Rhodanverbindungen. v. N.

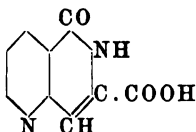
Otto Rosenheim und Julius Tafel. Ueber die Oxydation des p-Oxychinolins <sup>1)</sup>. — Verreibt man 10 g p-Oxychinolin mit 10 ccm Wasser und 400 ccm erkalteter Chlorkalklösung, so löst sich die Masse auf und scheidet bald nach dem Abfiltriren von geringen Mengen brauner Verunreinigungen weißes krystallinisches Calciumsalz der *Pyridylglycerincarbonsäure*:



ab, welche in freiem Zustande nach Ausfällen von Kalk mit Kohlensäure und Ansäuern mit Schwefelsäure krystallinisch abgeschieden wurde. In heißem Wasser leicht löslich, färbt sich mit Eisenchlorid citronengelb, in Alkohol schwer, in Aether und Benzol gar nicht löslich. Kalisalz ist syrupös. Silbersalz weiß, krystallinisch. Widersteht der Einwirkung der salpetrigen Säure und des Hydroxylamins. Beim längeren Kochen der Säure mit Wasser oder beim Behandeln ihres Calciumsalzes mit concentrirter Salzsäure entsteht *Pyridylglycerincarbonsäurelacton*,  $C_9H_7NO_6$ . Dünne Tafeln, Zersetzung bei  $210^\circ$ . In heißem Wasser leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol. In Aether und Chloroform ganz wenig, in Benzol und Ligroin ganz unlöslich. Löslich in Eisessig. Reagirt stark sauer, giebt mit Eisenchlorid citronengelbe Färbung. Wird durch Kalilauge bald in Dicarbonsäure gespalten. Ammoniaksalz krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich. Calciumsalz,  $(C_9H_6NO_5)_2Ca$ , mikroskopische Nadeln, in Wasser kaum löslich. Silbersalz aus heißem Wasser seideglänzende Nadeln. Das Kupfersalz ist ein pulveriger, das Zink-, Cadmium-, Quecksilber- und Bleisalz sind krystallinische Niederschläge. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wurde die Lactonsäure zu Chinolinsäure oxydirt. Ihr Aethylester,  $C_{11}H_{11}NO_6$ , bildet verfilzte Nadelchen, Schmelzpt. 135 bis  $136^\circ$  unter Gasentwicklung; in Alkohol und Chloroform äußerst leicht, in Aether wie Benzol etwas schwerer,

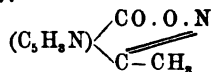
<sup>1)</sup> Ber. 26, 1501—1513.

in heissem Ligroin ziemlich schwer löslich. Methylester aus Wasser, Prismen, Schmelzp. 152°. Acetylderivat,  $C_9H_6NO_5 \cdot C_2H_5O$ , aus Wasser dicke Nadeln, Schmelzp. 177°. In Alkohol sehr leicht löslich, in Aether, Benzol und Chloroform viel schwieriger, in Ligroin unlöslich. Durch zweistündiges Erhitzen auf 150 bis 160° mit Ammoniak geht das Lacton in das Ammoniumsalz einer neuen Säure über, welche, durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle als papierähnliche, verfilzte Masse, Schmelzp. 321°, krystallisirt. In heissem Wasser schwer löslich, giebt mit Eisenchlorid gelbrothe Färbung. Der Körper besitzt wahrscheinlich die der Isocarbostyrlcarbonsäure entsprechende Formel:

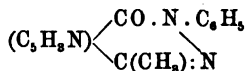


Beim Erhitzen im Reagensrohr liefert er einen neuen, bei 236 bis 238° schmelzenden Körper. Durch zweistündiges Erhitzen des Lactons mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser auf 140° entsteht  $\alpha$ -Acetopyridin- $\beta$ -carbonsäure ( $\alpha$ -Acetonicotinsäure),  $(C_5H_5N) \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \cdot CH_3 \end{matrix}$ . Zu Drusen vereinigte Nadeln, Schmelzp. 127°.

In Wasser, Alkohol, Aceton und Essigäther leicht löslich, schwerer in Aether; wenig löslich in Benzol, Ligroin und Chloroform. Kali- und Ammoniaksalz sind krystallinisch, aber in Wasser sehr leicht löslich. Silber- und Quecksilberoxydulsalz sind krystallinisch resp. flockig. Salzsaurer Aethylester,  $C_{10}H_{11}NO_3Cl$ , weisse Tafeln, Schmelzp. 133 bis 134°. In Alkohol leicht, schwerer in Aether, sehr schwer in Benzol löslich. Durch Wasser dissoequirbar. Das Kalisalz der Acetonicotinsäure giebt mit Hydroxylamin das Oximanhydrid:

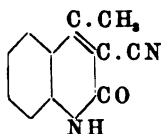


aus Alkohol Nadeln, Schmelzp. 171°. In Chloroform, Eisessig und Benzol leicht, in Wasser, Ligroin und Aether schwer löslich. Durch langsames Lösen in Laugen scheint das Anhydrid in das Salz der freien Oximsäure überzugehen. *Hydrazonanhydrid der Acetonicotinsäure:*

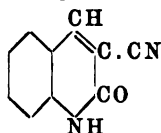


Nadeln, Schmelzp.  $121^{\circ}$ . In Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich. Gegen Alkalien ist es viel beständiger als das Oxim-anhydrid. — Die Acetonicotinsäure wird durch concentrirte Salpetersäure zu Chinolinsäure oxydirt. — Das Acetyl-p-oxy-chinolin verhält sich gegenüber Chlorkalk dem p-Oxychinolin analog. v. N.

J. Guareschi. Synthese von Hydrochinolinverbindungen<sup>1)</sup>. — Durch Reaction des Cyanessigsäureäthylesters mit aromatischen Amidoketonen oder Amidoaldehyden hat der Verfasser  $\beta$ -Cyan-dihydrochinolinverbindungen erhalten. Beim Erhitzen von 9,4 g Orthoamidoacetophenon mit 8,5 g Cyanessigsäureäthylester auf 200 bis  $205^{\circ}$  entwickelt sich Alkohol und Wasser neben Spuren von Ammoniak und es entsteht das  $\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methylpseudocarbo-styril (auch  $\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha$ -ketodihydrochinolin resp.  $\beta$ -Cyan-lepidon genannt)



krystallinisch; in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform ist der Körper fast unlöslich; er löst sich wenig in kaltem, ziemlich in warmem Alkohol und in Essigsäure, schmilzt unter Zerlegung bei 330 bis  $332^{\circ}$ , entfärbt Kaliumpermanganat in der Wärme, reducirt ammoniakalische Silbernitratlösung nicht, giebt leicht ein Bromderivat, Schmelzp.  $350^{\circ}$ . Bei der Destillation über Zinkstaub liefert er *Lepidin*, neben Cyanwasserstoff und wenig Ammoniak. — Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Orthoamidobenzaldehyd und Cyanessigsäureäthylester in ähnlicher Weise hat Verfasser  $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -ketodihydrochinolin:



erhalten. Es schmilzt bei 329 bis  $331^{\circ}$  unter Zersetzung und ist wenig löslich in kaltem, ziemlich in siedendem Wasser oder Alkohol, woraus es in langen, gelblichen Nadeln krystallisirt, fast unlöslich in Aether und Chloroform. — In beiden beschriebenen Verbindungen kann der Imidwasserstoff durch Silber ersetzt werden. v. N.

<sup>1)</sup> Atti dell' Accad. delle Scienze di Torino 28, 353; nach Chemikerzeit. 17, Rep. 193 und Ber. 26, 944.



S. G. Cerkez. **Specificsches Drehungsvermögen von Chininsäurederivaten**<sup>1)</sup>. — Es wurde das Drehungsvermögen verschiedener Metallsalze und Ester der Chininsäure, sowie auch von Salzen der Chininsäure mit organischen Basen in wässriger und alkoholischer Lösung bestimmt. Die Ester der Chininsäure wurden durch Behandeln von chininsaurem Silber mit den Alkyljodiden, die Alkalisalze der Chininsäure durch Zersetzung der Alkalicarbonate durch Chininsäure und die Salze der Chininsäure mit organischen Basen durch Lösen äquivalenter Mengen von wasserfreier Chininsäure und der Basen in Wasser resp. Alkohol dargestellt. Die gefundenen Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

## 1. Lösung von Metallsalzen der Chininsäure in 98,5 proc. Alkohol:

	Menge des Salzes in 100 ccm Lösung	Specificsches Drehungs- vermögen [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Specificsches Drehungs- vermögen [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> auf Chinin- säure ber.
Chininsaures Lithium . . . . .	0,8867 g	— 15,2	— 15,7
Chininsaures Ammonium . . . . .	0,9080 „	— 14,7	— 15,6
Chininsaures Natrium . . . . .	0,3467 „	— 13,6	— 14,5
Chininsaures Kalium . . . . .	0,3000 „	— 7,2	— 8,6

## 2. Lösung von Estern der Chininsäure in 95 proc. Alkohol:

	Gewicht der Verbindung in 20 ccm Lösung	Specificsches Drehungs- vermögen [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	Specificsches Drehungs- vermögen [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> auf Chinin- säure ber.
Chininsäure-Methyläther . . . . .	0,8996 g	— 28,6	— 30,6
Chininsäure-Aethyläther . . . . .	0,7505 „	— 26,4	— 28,8
Chininsäure-Propyläther . . . . .	0,3476 „	— 26,4	— 32,6
Chininsäure-Isopropyläther . . . . .	0,4420 „	— 27,6	— 34,0
Chininsäure-Isobutyläther . . . . .	0,6717 „	— 26,2	— 28,8
Chininsäure-Benzyläther . . . . .	0,4690 „	— 24,7	— 36,9

<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 173—177.

### 3. Wässrige Lösung von Salzen der Chininsäure mit organischen Basen:

	Gewicht der Verbindung in 20 cem Lösung	Specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$	Specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ auf Chininsäure ber.
Chininsäure . . . . .	0,3730 g	— 43,5	—
Chininsaures Diäthylamin . . . . .	0,6966 „	— 31,8	— 44,3
Chininsaures Pyridin . . . . .	0,8378 „	— 30,0	— 43,5
Chininsaures Anilin . . . . .	0,7078 „	— 28,5	— 42,8
Chininsaures Chinolin . . . . .	0,4127 „	— 27,5	— 45,9

### 4. Lösung von Salzen der Chininsäure mit organischen Basen in 95 proc. Alkohol:

Chininsäure . . . . .	0,3480 g	— 32,5	—
Chininsaures Diäthylamin . . . . .	0,3638 „	— 12,4	— 17,2
Chininsaures Pyridin . . . . .	0,3629 „	— 25,1	— 35,7
Chininsaures Anilin . . . . .	0,4060 „	— 22,9	— 34,4
Chininsaures Chinolin . . . . .	0,2158 „	— 22,3	— 37,7

### 5. Lösung von Salzen der Chininsäure mit organischen Basen in 98,5 proc. Alkohol:

Chininsaures Diäthylamin . . . . .	0,2029 g	— 14,3	— 19,9
Chininsaures Pyridin . . . . .	0,3617 „	— 27,1	— 38,6
Chininsaures Anilin . . . . .	0,5277 „	— 27,6	— 37,0
Chininsaures Chinolin . . . . .	0,3623 „	— 22,6	— 38,9

Aus diesen Messungen zieht Cerkez folgende Schlüsse: 1. Der Eintritt von Metall und von Kohlenwasserstoffradicalen vermindert das specifische Drehungsvermögen der Chininsäure. 2. Von den Salzen der Chininsäure mit organischen Basen in alkoholischer Lösung hat nur das chininsäure Diäthylamin ein annähernd ebenso großes specifisches Drehungsvermögen wie die chininsäuren Metallsalze, woraus folgt, daß die übrigen organischen Basen sich mit der Chininsäure in alkoholischer Lösung nicht verbinden. 3. Während die Chininsäureester, die Metallsalze und das Diäthylaminsalz der Chininsäure in alkoholischer Lösung nur wenig dissociirt sind, sind die übrigen Salze der Chininsäure mit organischen Basen in wässriger und alkoholischer Lösung stark dissociirt. Schliesslich ist noch bemerkenswerth, daß die chininsäuren Metallsalze und die chininsäuren Salze mit organischen Basen in wässriger Lösung nicht zu demselben Werthe für  $\alpha_D$  auf Chininsäure berechnet führen, was mit der Theorie der elektrolytischen

Dissociation übereinstimmen würde. Danach müssen die ersteren in Ionen dissociirt sein, während die letzteren nur in Säure und Base dissociirt sein können. *Wt.*

A. Claus. Ueber Alkyl- und Alkylenderivate substituirtter Cinchoninsäuren<sup>1)</sup>. Zweite Abhandlung. — In der Fortsetzung früherer Untersuchungen<sup>2)</sup> wurden aufser anderen Carbonsäuren der Pyridinreihe substituirtte Cinchoninsäuren einbezogen, weil bei diesen durch das Vorhandensein bestimmter Substituenten ähnlich für die Umsetzungstechnik ihrer Alkylate Unterschiede bedingt sein möchten, wie bei den basischen Derivaten des Chinolins und Isochinolins und weil vielleicht gerade in den einzelnen Betäinen auf Grund ihrer verschiedenen Substitution der Unterschied der beiden Arten von quaternären Chinoliniumbasen in prägnanten, eigenartigen Reactionen zur Erscheinung kommen und einen neuen Ausdruck gewinnen möchte. Die bisherigen Beobachtungen haben diese Voraussetzungen bestätigt. *Ld.*

A. Claus und F. Stoehr. Ueber Alkylderivate der Chininsäure<sup>3)</sup>. — *Chininsäure-Jodmethylat*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_9\text{H}_5 \cdot (\text{CO}_2\text{H})\text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{J}$ , entsteht durch Erhitzen von Chininsäure mit Jodmethyl und geht durch Umsetzen mit Chlorsilber in *Chininsäure-Chlormethylat* über, beide Verbindungen liefern mit Silbersulfat und Silbernitrat einerseits das Sulfonmethylat,  $[\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})\text{N}]_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , andererseits das Methylnitrat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_9\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{ONO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ . Das

*Chininsäure-Methylbetain* wird durch Umsetzung der Halogenmethylate mit Silberoxyd erhalten, kann auch durch Zersetzung des Sulfomethylates mit Aetzbaryt dargestellt werden. Die *Methylenchininoxinsäure* wird erhalten, wenn man die Methylate der Chininsäure oder das Methylbetain in Kalilauge löst und dann mit verdünnter Mineralsäure ansäuert; die sich abscheidende Säure verändert sich sehr leicht; ihre Formel ist  $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3)_2\text{O}$ . *Chininsäure-Bromäthylat*,  $\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , *Chininsäure-Brompropylat*,  $\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ , und *Chininsäure-Brombenzylat*,  $\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})\text{N} < \begin{smallmatrix} \text{Br} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , wurden durch Erhitzen von Chininsäure mit den entsprechenden Bromiden erhalten. *Chininsäure-Benzylbetain* entsteht durch Zersetzung des Brombenzylates mit Silberoxyd. *Benzyliden-Chininoxinsäure* entsteht durch Auflösen des Benzoylbetains in Kalilauge und Ansäuern der Flüssigkeit mit einer Mineralsäure. *Ld.*

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 266—267. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 267—281. — <sup>3)</sup> Daselbst.

A. Claus und Br. Büttner. Ueber Alkylderivate der  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure<sup>1)</sup>. —  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure-Jodmethylat wird durch Erhitzen der Säure mit Jodmethyl auf 130° erhalten; Zusammensetzung:  $C_9H_5(C_6H_5)(CO_2H)N.CH_3J$ . Daraus entsteht durch Umsetzen mit Chlorsilber das analoge Chlormethylat und durch Umsetzen mit schwefelsaurem Silber das Sulfomethylat. Das  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure-Methylbetail wird durch Zersetzung des Jodmethylates mit Silberoxyd erhalten. Dieses Betail verbindet sich leicht mit Jodmethyl zu einem Additionsproducte, indem die Betailbindung einerseits in eine Jodammonium-, andererseits in eine Carbonsäuremethylesterbindung übergeführt wird. Derartige Verbindungen werden als Alkylester-Alkylate bezeichnet. Von Verbindungen dieser Art ist bisher nur das auf andere Art erhaltene  $\alpha$ -Lepidin- $\beta$ -Carbonsäureäther-Jodmethylat bekannt. Aus angestellten Versuchen mit  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure-Methylbetail ergab sich, daß in dem Verhalten der Cinchoninsäure-Betailen gegen Alkalien eine wesentliche Veränderung durch den Eintritt eines Phenylrestes in die  $\alpha$ -Stellung des Chinolinkerns hervorgerufen wird. Gegenüber früheren Angaben ist diese Beobachtung von Bedeutung, denn es folgt daraus, daß der Phenylrest in der  $\alpha$ -Stellung des Chinolinkernes nur dann einen bestimmten Einfluß auf die Zersetzung der Alkylate durch Alkalien auszuüben vermag, wenn zugleich die  $\gamma$ -Stellung durch eine Carboxylgruppe besetzt ist, während bei Besetzung der  $\gamma$ -Stelle am Chinolinkern durch einen Methylrest diese Wirkung nicht zum Effect käme.

Ld.

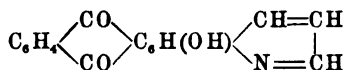
R. F. Ruttan. Die Synthese eines neuen Dichinolins<sup>2)</sup>. — Es wurde nach der Skraup'schen Methode durch Erhitzen von 40 g o-Tolidinsulfat mit 200 g concentrirter Schwefelsäure und 50 g o-Nitrotoluol auf 120 bis 130° und langsame Zufügung von 240 g wasserfreiem Glycerin bereitet. Nach dem Verjagen des überschüssigen o-Nitrotoluols wurde alkalisiert, mit Benzol extrahirt und nach Eindampfen von Benzol der verbleibende Rückstand mit kaltem Alkohol erschöpft. Nadeln, Schmelzp. 188°. In den meisten organischen Solventien leicht löslich, wenig löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung ist gegen Lackmus neutral. Das Chlorhydrat,  $C_{20}H_{16}N_2(HCl)_2$ , Platindoppelsalz, Pikrat, Sulfat und andere Salze wurden dargestellt. 0,1 g Chlorhydrat, auf 1 kg Körpergewicht subcutan eingespritzt, setzt die

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 282—295. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 52; Trans. Roy. Soc. Canada 1892, S. 35—41.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.

Temperatur von Kaninchen um etwa 3° herab. 0,4 g haben keine toxische Einwirkung auf Kaninchen. Auch antiseptische Eigenschaften scheinen die Salze der Base zu besitzen. v. N.

C. Graebe und A. Philips. Ueber Oxyderivate des Anthrachinolinchinons<sup>1)</sup>. — Die Untersuchung bringt Material zur Aufklärung des Mechanismus der der Badischen Anilin- und Sodafabrik patentirten, von René Bohn aufgefundenen neuen Methode der Einführung der Hydroxylgruppe in Anthrachinolinfarbstoffe durch Erhitzen derselben mit rauchender Schwefelsäure. — Durch sechstündiges Erhitzen von je 5 g Alizarinblau mit 25 ccm Ammoniaklösung von 0,93 spec. Gew. auf 160° wurde in fast quantitativer Ausbeute das Amidooxyanthrachinolinchinon dargestellt und dieses in das entsprechende Oxyderivat übergeführt. Zu dem Ende löst man je 2 g Amid in 16 ccm concentrirter Schwefelsäure und 4 ccm Wasser, versetzt bei 0° nach und nach mit 2,5 bis 3 g festen Natriumnitrits, gießt alles in 200 ccm kochenden Alkohols und erhält eine Viertelstunde im Sieden. Beim Erkalten entstehender Niederschlag wird mit Kalilauge ausgezogen und aus dieser Lösung durch Säuren ausgefällt. Aus Alkohol krystallisirt das *Oxyanthrachinolinchinon*:



in ziegelrothen Primen, Schmelzp. 208°; in Wasser ist es fast unlöslich, wenig in Aether und Benzol, reichlicher in Eisessig und Alkohol. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbbraun, und giebt auf Zusatz von Wasser die Fällung des Sulfats, in Ammoniak kirschroth, in Alkalien violett. Durch paarstündiges Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150° entsteht der *Benzoyläther*,  $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{NO}_3 \cdot \text{CO C}_6\text{H}_5$ , braune, mikroskopische Krystalle, Schmelzp. ca. 175°, wenig löslich in Alkohol, reichlich in Benzol. — Das schon früher<sup>2)</sup> von Schmidt und Gattermann dargestellte *Trioxanthrachinolinchinon* (3,4,5 oder 3,4,8) (Oxyalizarinblau) haben die Verfasser aus dem in Nitrobenzol unlöslichen Bestandtheile des rohen Alizaringrüns durch Sublimation oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180° erhalten. Zu den Angaben jener Forscher sei nachgetragen, daß es sich in Benzol, Chloroform und Eisessig beim Erwärmen ziemlich leicht löst, in wässrigem Ammoniak ist es unlöslich. Das Absorptionsspectrum der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung ist beinahe dasselbe wie vom Alizarinblau; in concentrirter Schwefelsäure zwei Bänder

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 21—35. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 44, 106.

von 40 bis 45 und 52 bis 56 ( $\text{Li} = 32$ ,  $\text{Na} = 50$ ). — Zieht man Alizaringrün mit siedendem Nitrobenzol aus, oder sublimirt man das Alizarinindigblau, so entsteht das *Tetraoxyanthrachinolinchinon* (Dioxyalizarinblau), welches identisch ist mit dem von Schmidt und Gattermann aus Chinalizarin dargestellten Körper 3,4,5,8-Tetraoxyanthrachinolinchinon. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in heifsem Chloroform, am besten in Nitrobenzol, aus dem es in dunkelblauen Krystallen sich ausscheidet. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Alkalilaugen und in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die letztere Lösung zeigt Absorptionen auf 34 bis 40, 47 bis 51, 60 bis 63. — Das *Pentaoxyanthrachinolinchinon* (3,4,5,6,8 oder 3,4,5,7,8) bildet den in Nitrobenzol löslichen Bestandtheil des Alizarinindigblaus. Indigblaue, nicht sublimirbare Krystallmasse. Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Eisessig, besser in Nitrobenzol. In concentrirter Schwefelsäure, Alkalilaugen und Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung absorbirt bei 37 bis 38, 42,5 bis 48. *Penta-Benzoylderivat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_4\text{O}_2\text{N}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_5$ , braune Flocken, Schmelzp.  $175^\circ$ . In Benzol, Eisessig und heifsem Alkohol leicht, in Ligroin kaum löslich. — Theoretisch wichtig ist der Befund, dafs die höher hydroxylierten Derivate des Alizarinblaus bei der Oxydation Chinolinsäure ( $\alpha$ - $\beta$ -Pyridindicarbonsäure) liefern, es bleibt somit in diesen Fällen der Pyridinkern als der widerstandsfähigste Kern zurück, während aus Alizarinblau Phtalsäure entsteht. Zur Darstellung der Chinolinsäure eignet sich besonders möglichst aschefreies Alizarinindigblau; 10 g davon werden im Kolben mit 65 ccm Wasser aufgekocht, allmählich mit 20 ccm Salpetersäure, spec. Gew. 1,4, versetzt und circa zwei Stunden im Sieden erhalten. Durch Abdampfen im Wasserbade verjagt man vollständig die Salpetersäure und krystallisirt aus Wasser. Farblos, vom Schmelzp.  $192^\circ$ , erhält man die Säure durch Ueberführen in das Kaliumsalz und Wiederausscheiden mit Salzsäure. v. N.

G. Ciamician und P. Silber. Ueber das Pseudopelletierin. II. Mittheilung<sup>1)</sup>. — Das Alkaloid verbindet sich mit Hydroxylamin zu dem *Pseudopelletierinoxim*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ , dessen *Hydrochlorid*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ , direct auskrystallisirt, wenn eine Lösung von 3 g Pseudopelletierin, 6 g salzsaurem Hydroxylamin und 6 g Natriumcarbonat in 30 ccm Wasser zwei Tage stehen bleibt. Das Hydrochlorat ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Aether.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 156—159; 1. Mittheilung: Daselbst 25, 1601.

Aus seiner wässerigen Lösung scheidet Natriumcarbonat das freie Oxim krystallinisch ab, welches aus Aether in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 128 bis 129° erhalten wird. — Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung des Pseudopelletierins bildet sich neben einem in Wasser sehr schwer löslichen, aus Alkohol in langen, zwischen 240 bis 260° schmelzenden Nadeln krystallisirenden, nicht näher untersuchten Körper eine wasserlösliche, zerfließliche Substanz, deren Golddoppelsalz aus heisser verdünnter Salzsäure in langen, goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 203° krystallisirt und auf die Formel  $C_9H_{17}NO, HAuCl_4$  gut stimmende Procentzahlen für Gold, Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt zeigte, so daß das Reductionsproduct des Alkaloids als der dem Keton oder Aldehyd entsprechende Alkohol aufgefaßt werden darf. — Die l. c. beschriebene Spaltung des Pseudopelletierinjodmethylats verläuft bei Destillation mit 10 Thln. Barythydrat und 100 Thln. Wasser im Wasserdampfstrom glatter, als mit Alkali. Die Producte werden in verdünnter Salzsäure aufgefangen und dann der Inhalt der Vorlage ausgeäthert. Die saure Flüssigkeit hinterläßt beim Verdampfen *salzsaures Dimethylamin*, welches als Platindoppelsalz krystallographisch identificirt wurde. Der Aetherauszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet und enthält ein bei 197 bis 198° siedendes Oel der Zusammensetzung  $C_9H_{10}O$  von acetophenonähnlichem Geruch. Dasselbe ist in Wasser kaum, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Von kalter 2proc. Kaliumpermanganatlösung wird es rasch oxydirt und liefert neben anderen Säuren Phenylglyoxylsäure, welche als Phenylhydrazon vom Schmelzp. 159°<sup>1)</sup> identificirt wurde. Das Spaltungsproduct des Pseudopelletierins ist also wahrscheinlich ein hydrirtes Benzolderivat, vielleicht Dihydroacetophenon. — Das Hydrobromid des Pelletierins wird auch durch Behandlung mit überschüssigem *Brom* unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung in eine harzige Masse verwandelt, welche beim Aufnehmen mit schwefliger Säure weiß und krystallinisch wird. Sie krystallisirt aus Essigester in langen Nadeln vom Schmelzp. 207° und der Zusammensetzung  $C_9H_{12}BrNO_2$ , ist in heissem Alkohol, Essigester und Aether leicht, schwer in heissem Wasser löslich. Auch Alkalien, kohlensaure Alkalien und Säuren lösen sie bei längerem Digeriren. Die salzsaure Lösung liefert ein gelbes körniges Platindoppelsalz. *Tf.*

<sup>1)</sup> Dieser Schmelzpunkt wurde auch an einem aus Acetophenon durch Oxydation und Fälen mit Phenylhydrazin gewonnenen Präparate gefunden.

G. Ciamician und P. Silber. Ueber die Alkaloide der Granatwurzelrinde<sup>1)</sup>. III. Mittheilung<sup>2)</sup>. — Das *Pseudopelletierin* (*Granatonin*) ist nach der Formel  $C_9H_{16}NO$  zusammengesetzt, ist eine tertiäre Base und spaltet sich bei der Einwirkung von Alkalien in Dimethylamin und eine ölige Substanz von der Zusammensetzung  $C_8H_{10}O$ , die bei der Oxydation Phenylglyoxylsäure liefert; es ist wahrscheinlich ein Ketoamin, enthält weder Hydroxyl noch Methoxyl, verbindet sich aber mit Hydroxylamin. Pseudopelletierin kann leicht in eine bihydrierte Verbindung vom Charakter eines Alkamins und der Zusammensetzung eines höheren Homologen des Tropins übergeführt werden. Dieses Reductionsproduct und das Tropin zeigen so große Analogie im chemischen Verhalten, daß dieselbe nur durch eine weitgehende Analogie in der chemischen Constitution begründet sein kann. Der Name Pseudopelletierin, der von Tanret herrührt, kann nicht mehr beibehalten werden, weil er für die Bezeichnung der Derivate unbrauchbar ist, es wird daher der Name *Granatonin* vorgeschlagen. Durch schrittweise Reduction werden die folgenden Verbindungen erhalten, welche in nahen Beziehungen zu den Abkömmlingen des Tropins stehen:

*Granatolin*,  $C_9H_{17}NO$   
 dessen *Jodid*,  $C_9H_{16}NJ \cdot JH$   
*Granatenin*,  $C_8H_{14}N$   
*Granatanin*,  $C_8H_{17}N$   
*Norgranatanin*,  $C_8H_{15}N$

*Tropin*,  $C_8H_{15}NO$   
*Jodid*,  $C_8H_{14}NJ \cdot HJ$   
*Tropidin*,  $C_8H_{13}N$   
*Hydrotropidin*,  $C_8H_{15}N$   
*Norhydrotropidin*,  $C_7H_{13}N$ .

*Granatolin* wird am besten durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Granatonins dargestellt; es wurden untersucht: das Chlorhydrat, das Jodmethylat, Benzoylgranatolin, Granatyljodid. *Granatenin* entsteht aus Granatolin durch Wasserentziehung bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure; von demselben wurden dargestellt: das Golddoppelsalz und das Jodmethylat, welches in seinem Verhalten gegen Alkalien an das Tropidin-jodmethylat erinnert; es liefert nämlich beim Erhitzen mit Aetzkali die Base Methylgranatenin, welche in salzsaurer Lösung zerfällt in Dimethylamin und *Granatal*,  $C_8H_{12}O$ . *Granatanin* entsteht neben *Norgranatanin*, wenn man Granatenin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf  $240^\circ$  erhitzt. Das Granatenin ist wahrscheinlich das nächst höhere Homologe des Tropidins und eine ähnliche Beziehung dürfte zwischen dem Granatol und Tropilen bestehen.

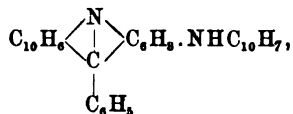
Ld.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2738—2753. — <sup>2)</sup> Vgl. JB. f. 1892, S. 2393.



### Acridingruppe. Phenanthridingruppe.

O. Fischer und H. Schütte. Ueber einige Synthesen der Acridinreihe und über 2.7-Phenylamidonaphtol <sup>1)</sup>. — Durch Reduction von o-Nitrodiphenylmethan mit heißer Salzsäure und Zinn wurde zunächst das *Zinndoppelsalz des o-Amidodiphenylmethans* in weißen Krystallen erhalten. Durch Entzinnen dieses Salzes konnte das *Chlorhydrat* der Base gewonnen werden, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, warzenförmige Aggregate bildet, die bei 175° schmelzen. Das freie o-Amidodiphenylmethan ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, dessen *Acetylderivat* weiße Nadeln vom Schmelzp. 135° bildet. Wird die Base über mäßig erhitztes Bleioxyd geleitet, so entsteht *Acridin*. —  $\beta$ -Dinaphtyl-m-phenylendiamin <sup>2)</sup> wurde durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphtol (2 Mol.) mit m-Phenylendiamin (1 Mol.) auf 300° hergestellt; es schmilzt bei 192° und giebt, mit Benzoylchlorid auf 120° erhitzt, neben dem *Dibenzoylderivat* (Schmelzp. 214°) einen rothen *Acridinfarbstoff*. Unterwirft man das  $\beta$ -Dinaphtyl-m-phenylendiamin mit Benzoesäure der Chlorzinkschmelze, oder erhitzt man das Dibenzoylderivat mit Chlorzink auf 240°, so entsteht das  $\beta$ -Naphtalido-mesophenylphenanthracridin:



welches aus Benzol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 244° erhalten werden kann. Es ist in Wasser unlöslich, in Ligroin schwer, viel leichter aber in Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig mit gelbgrüner Fluorescenz löslich. Die Salze sind roth gefärbt. — 2.7-Phenylamido- $\beta$ -naphtol,  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})(\text{NHC}_6\text{H}_5)$ , aus 2.7-Dioxy-naphtalin und Anilin gewonnen, krystallisirt aus Benzol-Ligroin in kleinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 160°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform und verdünnter Natronlauge, ist jedoch in Wasser fast unlöslich. In einer alkoholischen Lösung der Substanz erzeugt Eisenchlorid dunkle, zum Theil in Aether lösliche Flocken, Bromwasser einen rothen, flockigen Niederschlag, Chlorgas eine Rothfärbung der Flüssigkeit, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser ein gelber Niederschlag ausscheidet. Das Phenylamidonaphtol reducirt Silbersalze; der

<sup>1)</sup> Ber. 26, 3085—3089. — <sup>2)</sup> JB. f. 1881, S. 463.

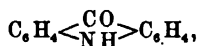
Hydroxylwasserstoff wird darin leicht durch Acetyl, Benzoyl oder Methyl ersetzt. *Phenylamidonaphtolacetat* bildet weisse Nadeln vom Schmelzp.  $162^{\circ}$ , *Phenylamidonaphtolbenzoat* farblose, glänzende Nadeln (aus Benzol-Ligroin), die bei  $137^{\circ}$  schmelzen. Der *Phenylamidonaphtolmethyläther* krystallisirt aus Holzgeist in weissen, seidenartigen Nadeln vom Schmelzp.  $137$  bis  $138^{\circ}$ ; der entsprechende Aethyläther bildet weisse Nadeln (aus Alkohol), welche bei  $164^{\circ}$  schmelzen. Beide Aether sind in Alkalien unlöslich und zeigen in alkoholischer Lösung eine röthlichblaue Fluorescenz. Das Phenylamidonaphtol giebt, mit Ameisensäure und Chlorzink, sowie mit Benzoylchlorid und Chlorzink erhitzt, *Acridinderivate*.

Sd.

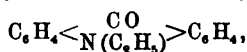
C. Graebe und K. Łagodziński. Ueber Acridon<sup>1)</sup>. — Zur Synthese des Acridons wurde von der (1,3,6:  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ) *Amidophenylanthranilsäure* ausgegangen. Zur Gewinnung derselben wurde die entsprechende Nitrosäure nach Schöpf dargestellt<sup>2)</sup> oder aber die o-Chlorbenzoësäure durch einstündiges Erhitzen mit fünffacher Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 nitriert und dann durch kurzes Erhitzen mit  $1\frac{1}{2}$ -facher Menge Anilin auf  $170$  bis  $175^{\circ}$  condensirt. Je  $10$  g Nitrophenylanthranilsäure wurden sodann mit je  $60$  ccm Alkohol (95 proc.),  $60$  ccm roher Salzsäure und  $12$  g Zinn unterm Rückfluß bis zur Bildung eines hellgelben Liquidums erwärmt. Nach Verdünnen mit gleichem Volumen Wasser und Verjagen des Alkohols krystallisirt in gelben Nadeln das in Wasser wenig, in Alkohol reichlich lösliche *Zinndoppelsalz*. Auf übliche Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt, liefert es das *Chlorhydrat*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}$ , hellgelbe, in concentrirter Salzsäure kaum lösliche, in heissem Wasser und Alkohol reichlich lösliche Nadeln, die durch längeres Kochen mit Wasser die Salzsäure verlieren. Mit essigsauerm Natron liefert das Salz die freie Amidophenylanthranilsäure; schmilzt mit Zersetzung unter Bildung von p-Amidodiphenylamin bei  $233$  bis  $234^{\circ}$ ; in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol. — Die Eliminirung der Amidogruppe mußte durch Einwirkung von Zinnchlorür in salzsaurer Lösung auf die Diazoverbindung durchgeführt werden:  $10$  g des Chlorhydrates wurden in  $100$  ccm Alkohol von 50 Proc. und  $110$  ccm roher Salzsäure durch Erwärmen gelöst, auf ca.  $20^{\circ}$  abgekühlt und mit  $32$  ccm 10 proc.  $\text{NaNO}_2$ -Lösung versetzt. Die Flüssigkeit wurde in eine Lösung von  $40$  g Zinnsalz in  $60$  ccm roher Salzsäure eingegossen. Nach einigem Stehen wurde durch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 35—53. — <sup>2)</sup> Ber. 23, 3441.

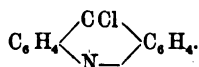
Wasser die *Phenylanthranilsäure* vollständig ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol derbe Nadeln, Schmelzp. 181°. In Wasser unlöslich, löslich in Alkalien und in Säuren. In salpeterhaltiger Schwefelsäure gelöst oder in concentrirter salzsaurer Lösung mit etwas Salpetersäure versetzt, liefert sie intensiv violette Färbung, eine Reaction, die nicht ganz so empfindlich, jedoch beständiger ist als die analoge (rothe) Farbenreaction des Diphenylamins. Beim Destilliren der Säure entstehen Diphenylamin, Kohlensäure und Spuren des Acridons. Dieses letztere entsteht glatt durch Erwärmen im Wasserbade (drei bis vier Stunden lang) von je 1 g Phenylanthranilsäure und 7 bis 8 ccm concentrirter Schwefelsäure. Nach Ausfällen mit Wasser, Auswaschen mit etwas verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man gelbe Nadeln des *Acridons*:



Schmelzp. 354° (corr.). In Alkohol und Eisessig ziemlich gut, kaum löslich in Aether, Benzol und Chloroform. In alkoholischer Lösung fluorescirt es äufsert intensiv blau. Sublimirt und destillirt ohne Zersetzung. Beim Erwärmen löslich in concentrirter Salz- und Jodwasserstoffsäure und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus. Unlöslich in wässrigen, löslich in alkoholischen Laugen. Reagirt weder mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Essigsäureanhydrid, noch direct mit Jodalkylen, doch wurden n-substituirte Alkylacridone durch Einwirkung der Jodalkyle auf die Kaliumverbindung des Acridons bei 130 bis 140° erhalten und zwar *n-Methylacridon*, Schmelzp. 203,5°, identisch mit dem von Decker dargestellten<sup>1)</sup> Körper, und *Aethylacridon*:

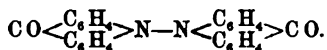


aus Alkohol grünlichgelbe Prismen, Schmelzp. 159°. — Das Acridon wird durch Glühen mit Zinkstaub in Acridin und in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in Acridin, lösliches und unlösliches Hydroacridin außerordentlich leicht übergeführt; auch beim Schmelzen mit Cyankalium entsteht Acridin. — Aequimolekulare Mengen von Acridon und Fünffachchlorphosphor, unter Zusatz von etwas Phosphoroxychlorid auf 120 bis 130° erhitzt, liefern *m-s-Chloracridin*:



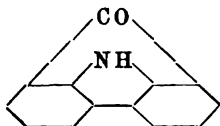
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 45, 194.

Das erhaltene Product zieht man mit kaltem Wasser aus und fällt mit Ammoniak das Chloracridin. Nadeln, Schmelzp. 119° (corr.). Sublimirbar. Reizt ähnlich wie Acridin Schleimhäute und die Haut. In Alkohol sehr leicht, kaum in Wasser löslich. Sowohl die Base als auch ihre Salze gehen beim Kochen mit Wasser in Acridon über. Die Salze sind gelb und fluoresciren in den Lösungen grün. *Chlorhydrat*, in Wasser sehr lösliche Nadeln. *Pikrat*, gelbe Blättchen, Schmelzpunkt über 330°. *Chromat*, röthlichgelbe Nadeln. — Gleiche Theile Acridon und Natriumdichromat mit 20 Thln. Eisessig während einer Stunde unterm Rückfluß zum Kochen erhitzt, liefern *Biacridonyl*:



Nach Ausfällen mit Wasser und Ausziehen mit Alkohol wurde der Rückstand aus Chloroform und etwas Eisessig krystallisirt. Hellgelbe Tafeln, Schmelzp. 251°. Unlöslich in alkoholischen Laugen, kaum löslich in Alkohol, fluorescirt in dieser Lösung nicht. Durch Glühen mit Zinkstaub geht es in Acridin, durch Erwärmen mit Alkohol und Natriumamalgam wesentlich in Hydroacridin über. Derselbe Körper bildet den wesentlichen Bestandtheil der Oxydationsproducte des Acridins, besonders im Falle der Anwendung eines Ueberschusses des Oxydationsmittels. Gelangt nur  $\frac{1}{2}$  At. O auf 1 Mol. Acridin in Form von Natriumdichromat und Eisessig zur Anwendung, so entsteht viel Acridon, welches somit als erstes Oxydationsproduct des Acridins auftritt. v. N.

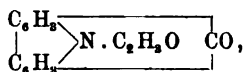
D. Bizzarri. Ricerche sulle carbazocridine. IV. Sulla ossidazione della m-s-fenilcarbazocridina<sup>1)</sup>. — 2 g des Phenylcarbazocridins wurden in 260 g Eisessig gelöst, mit 50 g Wasser verdünnt, mit einer Auflösung von 2 g Kaliumpermanganat in 35 g Wasser und 200 g Eisessig allmählich versetzt und 24 Stunden lang am Wasserbade erhitzt. Das Oxydationsproduct wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigt; es besitzt die Zusammensetzung eines *Diphenylenimidoketons* (Carbazocridon):



Rectanguläre, orangegelbe Blättchen. Schmelzp. 177 bis 179°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol; be-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 1—9.

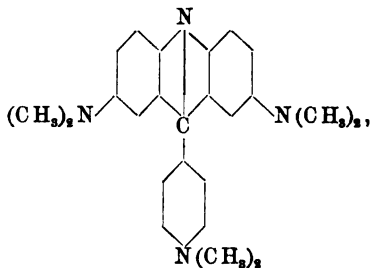
ständig gegen Alkalien und Säuren. Wegen Mangel an Material wurden die Derivate nur qualitativ untersucht: *Diphenylnitrosoimidoketon*,  $(C_6H_5)_2N.NO.CO$ , dargestellt durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die essigsäure Lösung des Carbazocridons, bildet goldgelbe Kryställchen, Schmelzp.  $128,5^\circ$ , die in heifsem Alkohol, Essigsäure, Aether und Benzol löslich sind. Das *Acetylderivat*:



durch Erhitzen im Rohre mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei  $180$  bis  $200^\circ$ . Nadeln, Schmelzp.  $152^\circ$ . Löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Durch alkoholische Kalilauge verseifbar. Ein Hydroxylaminderivat darzustellen, gelang dem Verfasser nicht. v. N.

Ad. Claus u. J. Beckenkamp. Zur Kenntniss des Phenylacridins<sup>1)</sup>. — Die Verfasser stellten durch Messungen fest, daß das gewöhnliche gelbe Phenylacridin nicht nur chemisch, sondern auch krystallographisch identisch ist mit absolut farblosem, durch vorsichtiges Sublimiren darzustellendem Präparate. Beide sind monoklin,  $a:b:c = 0,9915:1:1,0257$ ;  $\beta = 27^\circ 33'$ . Farblos kann es auch dargestellt werden durch sehr vorsichtige Fällung mit Wasser der alkoholischen Lösung von bestimmter Concentration. Aus Chloroform und bei gewöhnlicher Temperatur aus Benzol kry stallisirt das Phenylacridin mit Krystallchloroform resp. -benzol in gelben, triklinen Individuen; merkwürdiger Weise entstehen aus Toluol und Xylol, wie Hr. Münkner gefunden hat, nur monokline Krystallisationen. v. N.

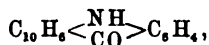
Richard Möhlau und E. Fritzsche. Ueber eine neue Bildungsweise von Acridinfarbstoffen<sup>2)</sup>. — Die Zusammensetzung des vor längerer Zeit von R. Möhlau<sup>3)</sup> dargestellten Rubifuscins wird jetzt entsprechend der Formel  $C_{25}H_{28}N_4$  angegeben. Es stellt ein *Hexamethyltriamidophenylacridin*:



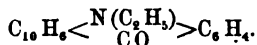
<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 222—225. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 1034—1044. — <sup>3)</sup> JB. f. 1883, S. 1800.



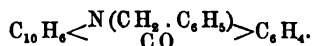
M. Schöpf. Ueber Phenonaphtacridon<sup>1)</sup>. — Die  $\beta_1$ - $\beta_2$ -Anilidonaphtoësäure läßt sich durch Erhitzen im Rohre auf 180° mit ganz verdünnter Salzsäure oder besser durch Verschmelzen mit Chlorzink (im Verhältniß 250 g Säure oder deren Componenten,  $\beta$ -Oxynaphtoësäure und Anilin auf 100 g Chlorzink) während fünf bis sechs Stunden bei 200 bis 220° zu *Phenonaphtacridon*:



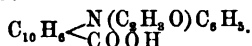
condensiren. Das Reactionsproduct muß mit verdünnter Salzsäure und dann mehrfach mit Alkali ausgekocht werden, der zerkleinerte Rückstand wurde schließlicb behufs Entfernung von Phenyl- $\beta$ -naphtylamin, Schmelzp. 108 bis 109°, mit viel kaltem Chloroform ausgezogen und aus Alkohol umkrystallisirt. Goldglänzende Blättchen, Schmelzp. 304 bis 305°, in den meisten Solventien schwierig oder unlöslich; die gelben Lösungen fluoresciren prächtig grün. In concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe löslich. In wässerigen Alkalien unlöslich, löslich mit rother Farbe in alkoholischen Alkalien. Durch mehrstündiges Kochen ihrer absolut alkoholischen Lösung mit der berechneten Menge Kaliumalkoholat und Jodäthyl entsteht *n-Aethylphenonaphtacridon*:



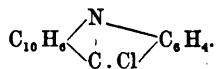
Aus dem Rohproduct wurde dasselbe durch kaltes Chloroform ausgezogen. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 174 bis 175°. *n-Benzylphenonaphtacridon*:



Gelbe Nadeln, Schmelzp. 188 bis 189°. — Ein Acetderivat des Phenonaphtacridons konnte nicht dargestellt werden, auch nicht im Wege der Synthese, aus der zu diesem Behufe dargestellten *Acetanilidonaphtoësäure*:

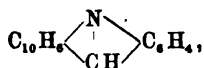


Prismatische Krystalle, Schmelzp. 225 bis 227°. Auch die Versuche der Darstellung eines Nitrosoderivates schlugen fehl, es entstand hier eine bei 304° schmelzende *Nitroverbindung*. — Durch Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid bei 100 bis 120° entsteht *m-s-Chlorphenonaphtacridin*:



<sup>1)</sup> Ber. 26, 2589—2598.

Röthlichorange Nadeln, Schmelzp. 165°. Mit Pikrinsäure, Platin- und Goldchlorid bildet es Doppelsalze. — Durch Zinkstaubdestillation geht das Acridon in *Phenonaphhtacridin*:



über. Aus Chloroform weisse, verfilzte Nadeln, Schmelzp. 289°; in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin schwer oder unlöslich, fluorescirt violett. In Eisessig und concentrirter Salz- oder Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe löslich, daraus durch Wasser unverändert fällbar. v. N.

C. Graebe u. C. A. Wander<sup>1)</sup> veröffentlichten eine Untersuchung über das *Phenanthridon*. Sie erhielten aus dem Diphenimid durch Ringbildung einen Körper  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ON}$ , welchen sie seinem Verhalten nach als ein Ringketon von der Formel

$\text{C}_6\text{H}_4(-\text{CO}, -\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})$  ansehen, und für welchen sie den Namen *Phenanthridon* gewählt haben. Derselbe ist isomer mit dem von Pictet und Ankersmit<sup>2)</sup> aus dem Phenanthridin gewonnenen Oxyphenanthridin. Seine Darstellung gelingt am besten, indem man Diphenaminsäure (10 g) in Natronlauge (100 ccm) von 15 Proc. Aetznatrongehalt löst, unter Umschütteln rasch eine Hypobromitlösung (120 ccm) von 6 Proc. Natriumhypobromitgehalt zufügt, etwa 15 bis 20 Minuten auf 70 bis 80° erwärmt, die Lösung mit schwefliger Säure sättigt, oder so viel Bisulfit zufügt, daß kein Brom frei werden kann, und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Das Phenanthridon scheidet sich auf diese Weise vollkommen farblos und krystallinisch ab. Es schmilzt bei 293° (corr.) und sublimirt sehr gut und leicht in farblosen Nadeln. In Alkohol und Eisessig ist es in der Kälte sehr wenig, in der Hitze ziemlich reichlich löslich, in Aether löst es sich nur schwierig. Die Lösungen des Phenanthridons zeigen keine Fluorescenz. In wässerigen Alkalien, sowie in verdünnten Säuren ist das Phenanthridon ganz unlöslich. Durch Eisessig und Natriumbichromat wird es nicht angegriffen und weder beim Kochen mit Alkalien, noch beim Schmelzen mit Aetzkali bis zu 300° verändert. Im letzteren Falle entsteht eine Kaliumverbindung, welche aber durch Wasser wieder zerlegt wird. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, selbst bis auf 200°, wird kein Acetylderivat erhalten. Auch Acetylchlorid wirkt nicht ein. Beim

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 276, 245. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 932 ff.; Ann. Chem. 266, 142.



Glühen mit Zinkstaub wird das Phenanthridon zu dem Phenanthridin von Pictet und Ankersmit (l. c.) reducirt. Analog dem Acridon wird das Phenanthridon (2 g) durch vier- bis fünfständiges Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (2,1 g) und Phosphoroxychlorid (1 ccm) im geschlossenen Rohre auf 190° in eine in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 116,5° (corr.) schmelzende Verbindung von der Formel  $C_{13}H_8NCl$  übergeführt, welche als *m-s-Chlor-*

*phenanthridin*,  $C_6H_4(-\overbrace{CCl-C_6H_4-N})$ , bezeichnet wird. Von Alkylderivaten des Phenanthridons wird das *n-Methylphenanthridon*,

$C_6H_4(-\overbrace{CO-C_6H_4-N-CH_3})$ , durch Zusammenschmelzen von Phenanthridon (1 g) mit Aetzkali (1,5 g) und drei- bis vierständiges Erhitzen der so erhaltenen Kaliumverbindung mit Jodmethyl im Ueberschuß auf 150 bis 160° erhalten. Dasselbe schmilzt bei 108,5° (corr.). Das ebenso dargestellte *Aethylphenanthridon*,  $C_6H_4$

$(-\overbrace{CO-C_6H_4-N-C_2H_5})$ , ist, ebenso wie die Methylverbindung, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpt. 89° (corr.). Das in gleicher Weise gewonnene *Benzylphenanthridon*,

$C_6H_4(-\overbrace{CO-C_6H_4-N-C_7H_7})$ , bildet, aus Alkohol krystallisirt, worin es in der Hitze reichlich, in der Kälte weniger löslich ist, bei 112,5° (corr.) schmelzende, dicke Prismen. Wt.

Amé Pictet und E. Patry<sup>1)</sup> veröffentlichten eine Untersuchung über das *Phenanthridon*. Sie fanden, daß das von Pictet und Ankersmit<sup>2)</sup> aus o-Diphenylcarbonsäure gewonnene Phenanthridin durch Oxydation mit Kobaltnitrat bei Gegenwart von Chlorkalk in *Phenanthridon*,  $C_{13}H_8NO$ , übergeht. Zu dem Ende wird das fein gepulverte Phenanthridin (1 g) mit einer durch Schütteln von 1 Thl. Chlorkalk mit 5 Thln. kaltem Wasser frisch bereiteten Chlorkalklösung (500 ccm) zum Sieden erhitzt, tropfenweise eine 10proc. Kobaltnitratlösung zugegeben und, wenn der Zusatz der Kobaltnitratlösung keine Reaction mehr hervorruft, noch eine Stunde gekocht, danach erkalten gelassen und filtrirt. Aus dem Niederschlage, der aus einem Gemisch von Phenanthridon und Kobaltihydroxyd besteht, wird ersteres am besten durch Sublimation gewonnen. Auf gleiche Weise wie das Phenanthridon läßt sich auch das Acridin mittelst Chlorkalk und Kobaltnitrat zu *Acridon* oxydiren. Das so erhaltene *Phenanthridon*,  $(C_6H_4CO)(\overbrace{C_6H_4NH})$ ,

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1962. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 932 ff.; Ann. Chem. 266, 138.

sublimirt außerordentlich leicht in langen, farblosen, bei 293° (corr.) schmelzenden Nadeln, ist in Wasser, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich, in warmem Alkohol aber leicht löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in kleinen, weißen Nadeln. Wie schon von Pictet und Ankersmit (l. c.) gefunden, wird das Phenanthridinjodmethylat durch Alkalien unter Bildung von *Phenanthridinmethylhydroxyd*,  $C_{13}H_9N-CH_3 \cdot OH$ , zersetzt, welches aus verdünntem Alkohol in langen, weißen, bei 109° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sich zum Unterschied vom Phenanthridin in Mineralsäuren farblos löst. Durch alkalische Ferricyankaliumlösung wird es leicht zu *n-Methylphenanthridon*,  $(C_6H_4-CO)(C_6H_4-N-CH_3)$ , oxydirt, welches kleine, weiße, bei 108°

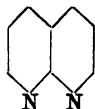
schmelzende, in Wasser, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien nicht, in Aether und Alkohol leicht und zwar, wie das Phenanthridon, ohne Fluorescenz lösliche Nadeln bildet. Das *Phenanthridonjodäthylat* wurde durch kurzes Erwärmen von Phenanthridin mit Jodäthyl im geschlossenen Rohre auf 100° dargestellt und aus Alkohol in kleinen, hellgelben, in kaltem Alkohol wenig, in Wasser ziemlich leicht löslichen und bei 253° schmelzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Beim Behandeln seiner wässerigen Lösung mit Natronlauge erhält man das ein weißes, krystallinisches, bei 95° schmelzendes Pulver darstellende *Phenanthridin-äthylhydroxyd*,  $C_{15}H_{13}NO$ , welches beim Behandeln mit alkalischer

Ferricyankaliumlösung glatt in *n-Aethylphenanthridon*,  $(C_6H_4-CO)(C_6H_4-N-C_2H_5)$ , übergeht. Dieses bildet weiße, bei 88° schmelzende, in Wasser, Alkalien und Mineralsäuren unlösliche, ohne Fluorescenz in Aether und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Zur Darstellung endlich von *Benzylphenanthridon*,  $C_{20}H_{13}NO$ , wurde Phenanthridin zwei Stunden mit Benzylchlorid am Rückflußkühler erhitzt, das gebildete Phenanthridinchlorbenzylat in wässriger Lösung durch Natronlauge in das Hydroxyd übergeführt und dieses direct mit Ferricyankalium oxydirt. Das so gewonnene *Benzylphenanthridon* krystallisirt in weißen, bei 115° schmelzenden Blättchen und besitzt ähnliche Eigenschaften wie die Methyl- und Aethylverbindung. Wt.

Arnold Reifsert. Ueber Di-( $\gamma$ -amidopropyl)-essigsäure (Diamino-1,7-heptanmethylsäure-4) und ihr inneres Condensationsproduct, das Octohydro-1,8-naphtyridin<sup>1)</sup>. — Mit dem

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2137—2144.

Namen 1, 8-Naphtyridin bezeichnet der Verfasser einen dem Naphtalin und Chinolin analogen Complex:



welcher in Form eines seiner Derivate, des Octohydroproductes, in dieser Mittheilung beschrieben wird. — Das Ausgangsmaterial zur Durchführung der Arbeit bildete der von Gabriel<sup>1)</sup> zuerst dargestellte  $\gamma$ -Phtalimidopropylmalonsäureester,  $C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$ , welcher durch Einwirkung von 1 Mol.  $\gamma$ -Brompropylphtalimid und 1 At. Natrium in alkoholischer Lösung den *Di-( $\gamma$ -phtalimidopropyl)-malonsäureäthylester*,  $(C_8H_4O_2N \cdot CH_2CH_2CH_2)C(CO_2C_2H_5)_2$ , ergibt. Voluminöse weisse Nadeln, Schmelzp.  $155,5^\circ$  (corr.). Leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Aether, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Mit der zehnfachen Menge 30 proc. Kalilauge drei bis fünf Stunden lang gekocht und mit Salzsäure angesäuert, giebt der Ester eine Ausscheidung der Phtalsäure und im Filtrat bleibt die in Wasser sehr leicht lösliche *Diamidopropylmalonsäure* zurück, welche in Form ihres *Benzoylderivates* isolirt wurde. Diese *Di-( $\gamma$ -benzamidopropyl)-malonsäure*,  $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2CH_2CH_2)_2C(COOH)_2$ , bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, eine mikrokristallinische, elektrische, in Alkalien leicht lösliche Masse; Schmelzp.  $188$  bis  $189^\circ$ , unscharf. Wird durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert. Ihr Kupfersalz bildet blaugrüne, unlösliche Flocken; Baryumsalz,  $C_{23}H_{24}N_2O_6Ba$ , ist mikrokristallinisch, Silbersalz,  $C_{23}H_{24}N_2O_6Ag_2$ , flockig; Magnesium und Kalksalz sind schon in kaltem Wasser löslich. — Erhitzt man je 5 g Diphtalimidopropylmalonsäureester mit 25 g 26 proc. Salzsäure drei Stunden lang auf ca.  $180^\circ$ , so entsteht neben Kohlensäure, Chloräthyl und Phtalsäure das *Hydrochlorat der Di- $\gamma$ -amidopropylessigsäure*,  $C_8H_{18}N_2O_2 \cdot 2HCl$ , als strahlig erstarrende, äusserst hygroskopische Masse. Durch Umsetzung mit 2 Mol. Benzoylchlorid und 6 Mol. Natronlauge entsteht aus diesem Salze neben einem nicht näher untersuchten Körper, Blättchen, Schmelzp.  $145,6^\circ$  (corrigirt), die *Di-( $\gamma$ -benzamidopropyl)-essigsäure*,  $(C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2CH_2)_2CH \cdot COOH$ , als weisse, voluminöse Krystallmasse, Schmelzp.  $149,5^\circ$  (corrigirt). Leicht löslich in Alkohol und Eis-

<sup>1)</sup> Ber. 23, 1767.

essig, schwer in Benzol, Chloroform, Aether, Ligroin und Wasser. Beständig gegen Mineralsäuren, auch beim Erhitzen mit Wasser auf 170°, unveränderlich. Ihre Salze sind wenig charakteristisch. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Säure in Benzoëssäure, Benzaldehyd und ein dickes, gelbes, nicht einheitliches Oel. — Durch Umsetzung des Hydrochlorates der Di- $\gamma$ -amidopropylessigsäure mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxydes und Ausfällen des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff erhält man die Di-( $\gamma$ -amidopropyl-)essigsäure,  $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2) \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , als gelben, nicht erstarrenden Syrup, welcher unter 35 bis 40 mm Druck unzersetzt flüchtig ist. Bei Atmosphärendruck erhitzt, spaltet sie Wasser ab und liefert unter theilweiser Verkohlung das *Octohydronaphtyridon* als gelbes, alkaloidartig riechendes Oel. Dasselbe wurde als *Octohydronaphtyridinplatinchlorid*,  $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , analysirt. Orangefarbige Nadeln, Schmelzp. 227°.

v. N.

### Isochinolingrouppe.

Eug. Bamberger u. W. Dieckmann. Ueber das Tetrahydrür des Isochinolins<sup>1)</sup>. — Eug. Bamberger u. W. Dieckmann<sup>1)</sup> stellten das schon früher von Hoogewerff und van Dorp<sup>2)</sup> gewonnene *Tetrahydroisochinolin*,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ , aus käuflichem, etwa 60 Proc. Chinolin enthaltendem Rohisochinolin auf folgende Weise dar: Zuerst wurde das Rohisochinolin durch einmaliges Fractioniren an Isochinolin angereichert und dann mit Natrium und Alkohol reducirt. Das Gemisch der so erhaltenen Tetrahydrüre wurde in Aether gelöst, unter Kühlung mit Schwefelkohlenstoff versetzt, das sofort ausfallende Dithiocarbaminat des Tetrahydroisochinolins nach halbstündigem Stehen abgesaugt und mit Aether ausgewaschen und das im Filtrat zurückbleibende Tetrahydrochinolin mit Salzsäuregas aus der Lösung abgeschieden. Zur weiteren Reinigung wurde das immer noch etwas Tetrahydrochinolin enthaltende Dithiocarbaminat des Tetrahydroisochinolins durch Kochen mit starker Salzsäure zersetzt, die so gewonnene Base in schwach saurer Lösung 24 Stunden mit fein aufgeschlämmter Diazosulfanilsäure in Berührung gelassen, dann mit Natronlauge übersättigt und das Tetrahydroisochinolin mit Wasserdampf überdestillirt, wobei die geringe Menge des im Dithiocarbaminat noch

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1205—1221. — <sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays Bas 4, 125; 5, 305; JB. f. 1885, S. 970 ff.; f. 1886, S. 923 ff.

vorhanden gewesenen Tetrahydrochinolins als tiefrother Azofarbstoff<sup>1)</sup> zurückbleibt. Das so gewonnene Tetrahydroisochinolin darf, wenn es völlig rein ist, von Diazosulfanilsäure nicht im Geringsten mehr gefärbt werden. Eine nicht allzu verdünnte Lösung des Tetrahydroisochinolinchlorhydrats giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, in kaltem Wasser schwer löslichen Niederschlag eines bei 151° schmelzenden Doppelsalzes, mit Kaliumbichromat zum Unterschiede von den Hydrochinolinbasen weder eine Fällung, noch eine Färbung, mit Bromwasser eine intensiv gelbe, ölige, in heissem Wasser lösliche Fällung, mit Ferrocyankalium nach dem Ansäuern einen weissen, in heissem Wasser leicht löslichen und beim Erkalten in feinen Nadeln auskrystallisirenden Niederschlag, mit Benzochinon<sup>2)</sup> nach kurzer Zeit eine allmählich nachdunkelnde, himbeer- bis biuretrothe Färbung, welche beim Erwärmen in Carmoisin umschlägt, mit Chlorkalk eine starke Trübung in Folge der Bildung eines öligen, mit Aether extrahirbaren Chlorimids, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Anilin und Salzsäure eine anfangs grüne, beim Erwärmen durch Violettroth in Bordeaux übergehende Färbung annimmt, mit wässriger Pikrinsäure endlich ein in glasglänzenden, gelben, bei 195° schmelzenden Nadeln krystallisirendes Pikrat. Durch Behandeln mit Diazobenzolnitrat und Natriumacetat im Ueberschuss wird das Tetrahydroisochinolin in das *Diazoamidobenzoltetrahydroisochinolin*,  $C_9H_{10}N.N_2C_6H_5$ , übergeführt, welches aus Ligroin in farblosen, wasserklaren, langen, platten, bei 61,5° schmelzenden Prismen krystallisirt, mit schmelzendem Resorcin eine rothe, mit  $\alpha$ -Naphthylamin und Eisessig eine violettrothe Färbung giebt und durch Säuren in Stickstoff, Phenol und die ursprüngliche Base gespalten wird. Beim Kochen der verdünnten salzsauren Lösung des Tetrahydroisochinolins mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit erhält man das *Nitrosotetrahydroisochinolin*,  $C_9H_{10}N-NO$ , nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin in fast farblosen, stark lichtbrechenden, flachen, bei 53° schmelzenden Nadeln von schwach aromatischem, zimmtähnlichem Geruch. *Tetrahydroisochinolindithiocarbaminsaures Tetrahydroisochinolin*,  $CS[-NC_9H_{10}, -SH(NHC_9H_{10})]$ , durch Behandeln von Tetrahydroisochinolin in absolut ätherischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff gewonnen, krystallisirt aus heissem Alkohol in rosettenförmig gruppirten, bei

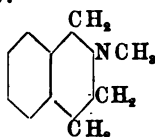
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 257, 24; JB. f. 1890, S. 834 ff. — <sup>2)</sup> Auch die Hydrochinoline geben in Wasser suspendirt, oder in alkoholischer, mit etwas Eisessig versetzter Lösung mit Chinon charakteristische Färbungen, Tetrahydrochinolin z. B. eine tief blauviolette.

173 bis 174° unter starker Bräunung schmelzenden Nadeln. Durch concentrirte Salzsäure wird es schon in der Kälte in Schwefelkohlenstoff und salzsaures Tetrahydroisochinolin zerlegt. Seine verdünnte alkoholische Lösung giebt mit Kupferacetat eine rothbraune, flockige Fällung, mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag, mit Bleiacetat einen weissen, voluminösen, flockigen Niederschlag und mit Silbernitrat einen voluminösen, beim Erwärmen sich schwärzenden, hell citronengelben Niederschlag. *Tetrahydroisochinolylharnstoff*,  $\text{CO}(-\text{NH}_2, -\text{NC}_9\text{H}_{10})$ , wurde beim Behandeln von Tetrahydroisochinolinchlorhydrat mit der äquivalenten Menge cyansaurem Kali in wässriger Lösung in Form von kleinen, perlmutterglänzenden, bei 169° schmelzenden, in Aether äusserst schwer löslichen Blättchen erhalten. Der beim Versetzen des Tetrahydroisochinolins in einer Lösung von wasserfreiem Aether mit der äquivalenten Menge Phenylcyanat entstehende *Phenyltetrahydroisochinolylharnstoff*,  $\text{CO}(-\text{NHC}_6\text{H}_5, -\text{NC}_9\text{H}_{10})$ , krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen, sternförmig gruppirten, bei 144° schmelzenden, in Wasser nicht, in Aether und kaltem Alkohol schwer löslichen Nadeln. Der aus äquivalenten Mengen Tetrahydroisochinolin und Phenylsenfölgewonnene *Phenyltetrahydroisochinolylthioharnstoff*,  $\text{CS}(-\text{NHC}_6\text{H}_5, -\text{NC}_9\text{H}_{10})$ , bildet, aus Alkohol krystallisirt, feine, glänzende, bei 140° schmelzende Nadeln. Das bei der versuchten Methylierung des Tetrahydroisochinolins erhaltene quaternäre Jodid krystallisirt aus absolutem Alkohol in feinen, glänzenden, bei 189° schmelzenden, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslichen Nadeln oder Blättchen. Durch Kochen des Tetrahydroisochinolins mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler wurde das *Acetyltetrahydroisochinolin* als dickes, unter 70 mm Druck bei 220 bis 225° siedendes, farbloses, erst nach wochenlangem Stehen zu einem Brei schön ausgebildeter, wasserklarer, bei 46° schmelzender Krystalle erstarrendes Oel erhalten. Das *Benzoyltetrahydroisochinolin*, durch Versetzen einer Lösung von Tetrahydroisochinolin (20 g) in Kali (15 g) und Wasser (15 g) unter Eiskühlung mit Benzoylchlorid (25 bis 30 g) dargestellt, bildet kleine, anscheinend rhombische, stark lichtbrechende, bei 129° schmelzende, unter ca. 50 mm Druck bei 245 bis 250° siedende Krystalle. Durch alkalische Kaliumpermanganatlösung wird es zu *o-ω-Benzoylamidoäthylbenzoësäure*,  $\text{C}_6\text{H}_4[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}(\text{COCl}_6\text{H}_5), -\text{COOH}]$ , oxydirt. Zu dem Ende wird das Benzoyltetrahydroisochinolin (3 g) in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser suspendirt, bei 70 bis 80° unter stetem Umrühren mit einer Lösung von 6 g Kaliumpermanganat und 1 g

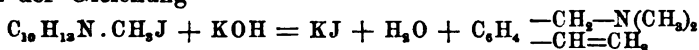
krystallisirter Soda in etwa 160 g Wasser versetzt, die durch Extrahiren mit Aether vom Benzamid befreite wässrige Lösung auf ca. 250 ccm eingedampft, noch heifs mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die hierbei sich abscheidende *o*- $\omega$ -Benzoylamidoäthylbenzoësäure aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Sie wird so in feinen, filzartig verwobenen, seideglänzenden, bei 172° schmelzenden, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in Alkohol, Aceton und Eisessig in der Wärme leicht, in Aether und Chloroform auch in der Wärme nur wenig, in Benzol und Ligroin nicht löslichen Nadelchen erhalten. Das *Silbersalz* ist ein flockiges, krystallinisches, auch in kochendem Wasser wenig lösliches Präcipitat. Das *Bleisalz* ist ein flockiger, weißer Niederschlag, das *Kupfersalz* ein hellblauer, flockiger Niederschlag. Das *Baryumsalz* krystallisirt in Aggregaten feiner, perlmutterglänzender Blättchen, das *Calciumsalz* in ziemlich leicht löslichen, perlmutterglänzenden Blättchen. Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid im Rückflusskühler verwandelt sich die *o*- $\omega$ -Benzoylamidoäthylbenzoësäure in das Anhydrid, das *Benzoylhydroisocarbostryl*,  $C_6H_4[-CH_2-CH_2-CON(COC_6H_5)]$ , welches bis 4 cm lange, farblose, glasglänzende, bei 132° schmelzende, in Wasser und concentrirter Salzsäure nicht, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht lösliche Prismen bildet und beim Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung der Benzoylgruppe als Benzoësäure in das Hydroisocarbostryl übergeht. Beim zwölfstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150 bis 160° wird die *o*- $\omega$ -Benzoylamidoäthylbenzoësäure in *Amidoäthylbenzoësäure*,  $C_6H_4(-CH_2-CH_2-NH_2, -COOH)$ , umgewandelt. Dieselbe bildet farblose, glänzende, stark lichtbrechende, innerhalb 160 und 165° schmelzende, in Wasser äußerst leicht, in Alkohol etwas weniger lösliche Nadeln. Das *Chlorhydrat* wird in farblosen, krystallinischen, bei 199 bis 200° schmelzenden Blättchen erhalten. Aus demselben wird durch Digeriren mit frisch gefälltem Silberoxyd am besten die freie Amidosäure gewonnen. Das *Chloroplatinat* bildet feine, gelbe, unter Zersetzung bei 230° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verwandelt sich die Amidoäthylbenzoësäure unter Wasserverlust in das Anhydrid, das *Hydroisocarbostryl* (*Dihydroisochinolone*),  $C_6H_4(-CH_2-CH_2-CO-NH)$ . Am besten wird dasselbe erhalten durch Zerlegung der *o*- $\omega$ -Benzoylamidoäthylbenzoësäure durch Destillation, indem dieselbe bei etwa 260° in Benzoësäure und Hydroisocarbostryl zerfällt. Dasselbe krystallisirt aus Ligroin in glasglänzenden, rosettenförmigen, bei 70 bis 71° schmelzenden, in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol, Chloroform und

Aether leicht löslichen Nadeln. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Mit den specifischen Alkaloidreagentien giebt es charakteristische Fällungen. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird es in das *Acetylhydroisocarbostryl*,  $C_8H_4[-CH_2-CH_2-CO-N(COCH_3)]$ , umgewandelt, welches glänzende, bei 100° schmelzende, in Wasser nicht, in siedendem Alkohol leicht lösliche Krystalle bildet. *Wt.*

Adolfo Ferratini. Sul comportamento del jodometilato di metiltetraidroisochinolina<sup>1)</sup>. — Anschliessend an eine frühere Untersuchung<sup>2)</sup> beschreibt der Verfasser neue Ergebnisse bezüglich des Verhaltens des Jodmethyلاتes des Methyltetrahydroisochinolins. Er gelangte zu diesem Körper vom Tetrahydroisochinolin (Siedep. 232° unter 763 mm Druck) durch Methylierung mit Jodmethyl. Das alkalisirte und im Dampfstrom destillirte Product mußte zur Trennung vom unveränderten Ausgangsmaterial in ätherischer Lösung mit Kohlensäure behandelt werden. Die vom schwer löslichen Carbonat abfiltrirte Lösung enthält das *Methyltetrahydroisochinolin*:



Die Base ist ölig, ihr Chlorhydrat zerfließlich, reducirt Goldlösung; *Platinsalz*,  $(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4$ , Schmelzp. 208°; *Pikrat*, 148 bis 150°. Ihr bei 189° schmelzendes *Jodmethylat* bildet bei der Destillation mit Kali neben etwas Methyltetrahydroisochinolin, nach der Gleichung



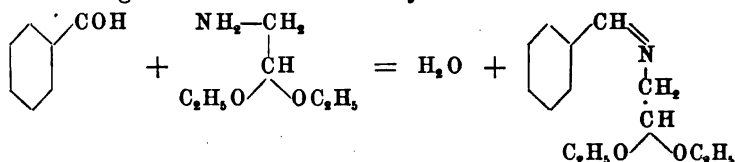
das *o-Vinylmethylbenzylamin*. Die erstere Base wird als in Salzsäure unlösliches Platinsalz abgeschieden; aus den Filtraten nach Ausfällen von Platin mit  $H_2S$ , Alkalisiren und Destilliren im Dampfstrom erhält man die neue Base, die sich durch das Vermögen auszeichnet, Brom in Schwefelkohlenstofflösung zu addiren, unter Bildung eines bei 108° schmelzenden, lichtgelben *Bromhydrates*,  $C_{11}H_{14}NBr_3 \cdot HBr$ , neben geringer Menge eines weissen, bei 186° schmelzenden Körpers. Das *Jodmethylat* dieser Base,  $C_{11}H_{16}N \cdot CH_3J$ , zerfällt, mit Kali destillirt, unter Bildung von Trimethylamin, und gab, mit Chlorsilber umgesetzt, ein *Chloromethylat*, dessen *Platinsalz*,  $(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$ , bei 224°, *Goldsalz*

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 409—415. — <sup>2)</sup> Daselbst 22, II, 422.



bei 159 bis 161° schmolz. Die durch Silberoxyd aus dem Jodmethylat dargestellte quaternäre Base war syrupös und gab ein *Pikrat* vom Schmelzp. 156 bis 159°. v. N.

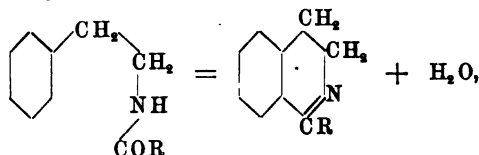
C. Pomeranz. Ueber eine neue Isochinolinsynthese<sup>1)</sup>. — In dieser vorläufigen Mittheilung giebt der Verfasser an, daß beim Vermischen von Benzaldehyd mit Amidoacetat unter Wärmeentwicklung Condensation zu Benzylidenamidoacetat eintritt:



Dieses geht durch Einwirkung von Schwefelsäure bei 100 bis 120° unter Entwicklung von Aethylen, Schwefeldioxyd und Abscheidung eines dunkeln Harzes und etwas Benzaldehyd in das erwartete Isochinolin über, welches in Form des rothgelben Platindoppelsalzes, Schmelzp. 258°, analysirt und auch durch seine Pikrinsäureverbindung, Schmelzp. 220°, identificirt wurde. v. N.

Emil Fischer. Ueber eine neue Bildungsweise des Isochinolins<sup>2)</sup>. — Das Hydrochlorat des Benzylamidoaldehyds löst sich in kalter, rauchender Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe und geht im Laufe von 24 Stunden unter Wasserabspaltung und gleichzeitiger Oxydation in das *Isochinolin* über. Bei Anwendung der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure entsteht wahrscheinlich das *Hydroisochinolin*. v. N.

Aug. Bischler und B. Napieralski. Zur Kenntniss einer neuen Isochinolinsynthese<sup>3)</sup>. — Als Ausgangsmaterial zu dieser neuen Isochinolinsynthese diente das  $\omega$ -Phenyläthylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ , welches aus Phenylacetoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{NOH}$ , Schmelzp. 99°, durch Reduction mit Natriumamalga in schwach essigsaurer Lösung als ein farbloses Liquidum, Siedep. 197 bis 198° bei 725 mm Druck, gewonnen wurde. Die Acidylderivate dieser Base liefern mit Phosphorpentoxyd oder Chlorzink geringe Mengen der Dihydroisochinolinderivate:

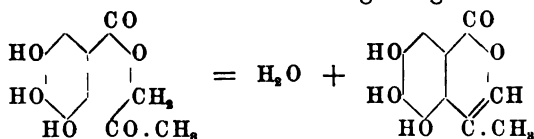


<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 14, 116—119. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 764—765. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1903—1908.

*Phenyläthylacetamid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ , Nadeln, Schmelzp. 42 bis 44°, Siedep. 305 bis 306° (B. 725 mm), wenig löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Mit gleichem Gewicht Phosphorpentoxyd verrührt, liefert es ein halbfestes Product, welches alkalisirt, im Dampfstrom destillirt, an Aether das  $\alpha$ -*Methyl-dihydroisochinolin*,  $C_{10}H_{11}N$ , abgiebt. Gelbes Oel, Siedep. 237 bis 242°. In Wasser fast unlöslich, *Platinsalz*,  $(C_{10}H_{11}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Mikroskopische gelbe Nadeln (aus Salzsäure). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol. *Phenyläthylbenzamid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Blättchen, Schmelzp. 113 bis 114°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Benzol und Chloroform, warmem Alkohol und Aether. Mit Phosphorpentachlorid scheint daraus das Imidchlorid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NCClC_6H_5$ , zu entstehen. Einige Stunden auf 250 bis 260° mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, ergab es eine Base, welche, in Form des *Platindoppelsalzes* analysirt, sich als  $\alpha$ -*Phenyl-dihydroisochinolin* erwies:  $(C_{11}H_{13}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Das Salz ist mikrokrySTALLINISCH, Schmelzp. 194 bis 195°; in Alkohol und Wasser fast unlöslich. *Phenyläthylformamid*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$ . Farbloses Oel, Siedep. 205° bei 15 mm Druck. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien; läßt sich nicht zu Dihydroisochinolin condensiren, sondern zersetzt sich unter Kohlenoxydentwicklung. v. N.

Farbwerke Höchst. Verfahren zur Darstellung von Isochinolin<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 65 947 vom 18. März 1892. — Man erhitzt das Lacton der Phenylglycerincarbonsäure<sup>2)</sup> auf 200 bis 220°, oder man behandelt es mit concentrirter Schwefelsäure; in beiden Fällen erhält man das Lacton der *o*-Phenyl-oxyacrylsäure, welches beim Erhitzen mit 10 Thln. Ammoniak (25 proc.) auf 100 bis 150° das Ammoniumsalz der *Isocarbostrylcarbonsäure* liefert. Wird diese Säure mit der 20- bis 30fachen Menge Zinkstaub destillirt, so entsteht neben Kohlensäure *Isochinolin*. Sd.

Paul Fritsch. Synthesen in der Isocumarin- und Isochinolinreihe<sup>3)</sup>. — Nachdem der Acetalester der Benzoë- und der *m*-Oxybenzoësäure sich nicht condensiren liefs, wurden erst mit dem Gallacetal in concentrirter Schwefelsäure günstige Resultate erzielt:



<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 258. — <sup>2)</sup> JB. f. 1883, S. 1202, 1204. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 419—422.

Das durch Eis ausgefällte Product, das *B-2, 3, 4-Triox-4-Methylisocumarin*, krystallisirt aus Aceton in rhombischen Tafeln und geht durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, bei 120 bis 130°, in das *B-1, 2, 3-Triox-4-Methylisochinolon* über. — Aus dem Acetalamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , und Benzaldehyd resp. Benzoylchlorid stellte der Verfasser *Benzalacetalamin*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , und *Benzoylacetalamid*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , dar; beide Verbindungen sind gelbe Oele, die erstere siedet unter 150 mm Druck bei 220°, die letztere unter 50 mm bei etwa 228°. Die Condensationsversuche mit diesen Körpern ergaben bis jetzt keine falsbaren Producte. v. N.

Ad. Claus u. K. Hoffmann. Nitroderivate des Isochinolins<sup>1)</sup>. — Behandelt man das Isochinolinnitrat mit so viel kalter, rauchender Schwefelsäure, daß mindestens 1 Mol. Schwefelsäureanhydrid auf 1 Mol. Base kommt, oder trägt man das Isochinolinsulfat in kalte, rauchende Schwefelsäure ein und versetzt die Lösung mit 1 Mol. rauchender, kalter Salpetersäure, spec. Gew. 1,52, so bildet sich als alleiniges Reactionsproduct nach mehrstündigem Stehen, zuletzt bei Zimmertemperatur, quantitativ das *7- $\alpha$ -Nitroisochinolin*,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ . Aus kochendem Wasser krystallisirt es in langen Nadeln. Leicht löslich in organischen Solventien, scheidet sich aus Aether in gelben, compacten, prismatischen Formen, Schmelzp. 110°, ab. *Chlorhydrat*,  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{N} \cdot \text{HCl}$ , prismatische Tafeln mit abgestumpften Ecken, Schmelzp. 245°. *Sulfat*,  $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{N}]_2\text{H}_2\text{SO}_4$ , Tafeln, Schmelzp. 174°. *Nitrat*,  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{N} \cdot \text{HNO}_3$ , Nadeln, Schmelzp. 198°. *Chloroplatinat*,  $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{N} \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ , röthlichgelbe Kryställchen, färben sich dunkel bei ca. 330°. *Jodmethylat*,  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{J}$ , entsteht aus den Componenten nach längerem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Prismatische Säulen und Tafeln oder Nadeln von hellgelber bis gelbrother Farbe. Schmelzp. 205° unter Zersetzung. In heißem Wasser oder Alkohol recht leicht löslich, unlöslich in Aether. *Chlormethylat*, aus Vorhergehendem durch Umsetzung mit Chlorsilber. Prismen und Tafeln oder Nadeln, Schmelzp. 225 bis 227° unter Aufschäumen. In Wasser äußerst leicht löslich. Diese Alkylate verhalten sich den Alkalien und dem Silberoxyd gegenüber nicht wie Abkömmlinge des Isochinolins, sondern wie solche des Chinolins: verdünntes Ammoniak zerlegt in der Kälte die Methylate, und Alkalien, Ammoniak und Silberoxyd erzeugen eine und dieselbe in Aether leicht lösliche Base, deren Chlorhydrat mit dem

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 252—266.

beschriebenen Chlormethylat identisch ist. Nach Ansicht von Claus steht dieses Verhalten im Einklange mit der Annahme voller Centralbindung im Isochinolin (Chinolin soll partielle Centralbindung enthalten). *B- $\alpha$ -Amidoisochinolin*,  $C_9H_6(NH_2)N$ , perlmutterglänzende Blättchen, Schmelzp.  $128^\circ$ . *Chlorhydrat*,  $C_9H_6(NH_2)N.HCl$ , Nadeln, Schmelzp.  $220^\circ$  unter Schwärzung. *Platindoppelsalz*,  $[C_9H_6(NH_2)N.HCl]_2PtCl_4$ , Zersetzungsp.  $200^\circ$ , orangefarbenes Krystallpulver. *B- $\alpha$ -Bromisochinolin*,  $C_9H_5BrN$ , mit Wasserdampf flüchtige, starre Nadeln, Schmelzp.  $80,5^\circ$ . *Nitrat*,  $C_9H_5BrN.HNO_3$ , Nadeln, Schmelzp.  $193^\circ$ . *Nitro- $\alpha$ -bromisochinolin*, Nadeln, Schmelzp.  $140^\circ$ . *B- $\alpha$ -Bromisochinolinjodmethylat*,  $C_9H_5BrN.CH_3J$ , aus Componenten durch zweistündiges Erhitzen im Rohr bei 80 bis  $100^\circ$ . Bernsteingelbe Säulen, in heißem Wasser leicht löslich. Zersetzungsp.  $274^\circ$ . Die Substanz besitzt den Charakter des Isochinolinjodmethyلات: sie liefert mit Silberoxyd eine in Aether unlösliche Ammoniakbase, mit verdünnter Kali- oder Natronlauge eine in Aether lösliche Base, deren salzsaures Salz mit dem Chlormethylat des  $\alpha$ -Bromisochinolins nicht identisch ist. — Das  $\alpha$ -Nitroisochinolin liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Kaliumpermanganat  $\alpha$ -Nitrophtalsäure. — Wendet man etwas mehr als 1 Mol. Salpetersäure zur Nitrirung der Isochinolinsalze an, so entsteht neben  $\alpha$ -Nitroisochinolin noch ein *Dinitroisochinolin*,  $C_9H_5(NO_2)_2N$ . Unlöslich in heißem Wasser, aus kochendem Eisessig gelbliche Krystalle, Schmelzp.  $238,5^\circ$ . Schwache Base; ihr *Platindoppelsalz*,  $[C_9H_5(NO_2)_2N.HCl]_2PtCl_4$ , erleidet schon beim Waschen mit Wasser Dissociation. *Jodmethylat*,  $C_9H_5(NO_2)_2N.CH_3J$ , aus Componenten durch 14 stündiges Erhitzen auf  $140^\circ$ . Dunkel granatrothe Prismen. Im Verhalten gegen Basen schließt sich der Körper den Alkylaten des  $\alpha$ -Nitroisochinolins an. v. N.

Albert Fernau. Ueber Isocarbostryl<sup>1)</sup>. — Vom Chinolin, welches durch Natrium nach Weidel<sup>2)</sup> in ein Dichinolyl übergeht, verschieden verläuft diese Reaction beim Isochinolin. Durch Einwirkung von Natrium, oder besser von Kaliummetall auf Isochinolin zuerst im Wasserbade (vier bis fünf Stunden lang) und dann im Oelbade bei 170 bis  $180^\circ$  entsteht neben Oelen, die hydrierte Isochinoline enthalten, eine bei  $209^\circ$  schmelzende, aus Alkohol in glitzernden, monoklinen Krystallen sich ausscheidende Substanz, welche sich als identisch mit dem  $\alpha$ -*Oxyisochinolin* (Isocarbostryl) von Bamberger<sup>3)</sup> erwies. Der Körper ist un-

<sup>1)</sup> Monatsch. Chem. 14, 59—70. — <sup>2)</sup> Daselbst 2, 491; 7, 326. — <sup>3)</sup> Ber. 25, 6.

zersetzt flüchtig, sublimirt bereits unter dem Schmelzpunkt. In kaltem Wasser und Ligroin kaum, in siedendem Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether leicht löslich. Verbindet sich zu unbeständigen Salzen mit Säuren und Metallen. *Chlorhydrat*, seidenglänzende Nadeln. *Platindoppelsalz*,  $(C_9H_7NOHCl)_2PtCl_4$ , gelbe, sehr schwer lösliche Krystallnadeln. Das Oxyisochinolin geht durch Zinkstaubdestillation in Isochinolin über und liefert zwei tautomere Methyläther; der eine entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf die methylalkoholische Lösung des Kaliumsalzes, ist strahligkrystallinisch, schmilzt bei  $54^\circ$ , siedet über  $300^\circ$ , ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, wird dagegen leicht von Alkohol, Aether und Säuren aufgenommen, bildet ein Quecksilberdoppelsalz, Schmelzpunkt circa  $131^\circ$ ; der andere ist aus dem mikrokristallinen Silbersalze des Isocarbostyryls durch Erhitzen (12 bis 15 Stunden lang) mit berechneter Menge Jodmethyl im Rohr bei  $100^\circ$  leicht herzustellen und bildet ein nicht erstarrendes, farbloses, bei circa  $240^\circ$  destillirendes Oel, dessen Quecksilberdoppelsalz in Wasser schwer löslich ist und bei  $156^\circ$  schmilzt. — Die Bildung des Oxyisochinolins aus Isochinolin erfolgt in Folge der Oxydation des wahrscheinlich intermediär auftretenden Metallderivates:  $5 C_9H_7N + 4 K = 4 C_9H_5KN + C_9H_{11}N$ ; diese Vermuthung wird dadurch bestätigt, dafs sogar ein Gemisch von Isochinolin und seinem Chlorhydrat unter dem Einflufs von Sauerstoff bei Gegenwart von platinirtem Asbest bei  $280^\circ$  in das bei  $209^\circ$  schmelzende Isocarbostyryl übergeht. v. N.

Paul. Fortner. Ueber einige Derivate des Isochinolins<sup>1)</sup>. — Durch Nitriren einer Lösung von 10 proc. Isochinolin in concentrirter Salpetersäure mit einem Gemisch von 60 g rauchender Salpetersäure und 100 g englischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade, Eingiefsen des Productes in gleiches Volumen Wasser und vorsichtiges Alkalisiren entsteht ein *Mononitroisochinolin*, welches aus kochendem Wasser in zolllangen gelblichen Nadeln,  $C_9H_6N \cdot NO_2 + H_2O$ , Schmelzp.  $110^\circ$ , krystallisirt. In Alkohol, Aether und Benzol ist der Körper leicht löslich. Mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung oxydirt, liefert er die bei  $216^\circ$  schmelzende *v-Nitrophtalsäure*, woraus sich für die Nitrogruppe des ursprünglichen Körpers die Ana- resp. Orthostellung im Benzolkerne des Isochinolins ergibt. Das Mononitroisochinolin bildet mit Säuren beständige Salze: *Chlorhydrat*,  $C_9H_6N_2O_2 \cdot HCl$ , Schmelzp.  $240^\circ$ . Aus Alkohol monokline Krystalle. Constanten nach Becke:

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 14, 146—164.

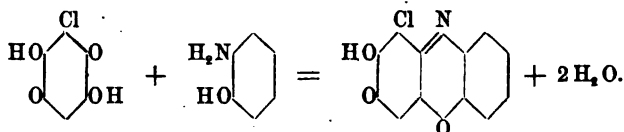
$\beta = 90^\circ 33'$ ;  $a : b : c = 1,0024 : 1 : 2,0718$ . *Platindoppelsalz*,  $(C_9H_6N_2O_2)_2H_2PtCl_6$ , prismatische, intensiv gelbe Krystalle. Zersetzung über  $300^\circ$ . *Dichromat*,  $(C_9H_6N_2O_2)_2Cr_2O_7$ , röthlichgelbe Nadeln. Zersetzung bei  $100^\circ$ . *Pikrat*, gelbe Blättchen, Schmelzp.  $220^\circ$ . *Jodmethylat*,  $C_9H_6N_2O_2 \cdot CH_3J$ , welches gleichzeitig mit dem Verfasser auch H. Decker in den Händen gehabt hat<sup>1)</sup>, bildet rothe, prismatische Krystalle, die in Aether, Alkohol und heissem Wasser löslich sind und bei  $195^\circ$  schmelzen. *Bromäthylat*,  $C_9H_6N_2O_2 \cdot C_2H_5Br$ , radial angeordnete Nadeln, Schmelzp.  $219$  bis  $220^\circ$ . Löslichkeit wie oben. *Nitroisochinolinbenzylchlorid*,  $C_9H_6N_2O_2 \cdot C_7H_7Cl$ , tafelförmige Krystalle, Schmelzp.  $205^\circ$ . Durch Bromiren von Nitroisochinolinchlorhydrat im Rohr bei  $100^\circ$  entsteht ein bei  $173^\circ$  schmelzendes Monobromnitroderivat,  $C_9H_5N_2O_2Br$ , welches identisch ist mit dem von Edinger und Bossing früher dargestellten Körper<sup>2)</sup>. Daneben bilden sich in geringer Menge noch zwei andere bei  $129^\circ$  resp.  $133^\circ$  schmelzende, nicht näher untersuchte Körper. Reduction des Nitroisochinolins mit Zinnchlorür und Salzsäure führt zu einem in feinen Nadeln, Schmelzp.  $154^\circ$ , krystallisirenden *Amidoderivat*, welches in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroin und Wasser sehr schwer löslich ist. Wegen der Schwierigkeiten im Reinigen der Substanz wurde das *Chlorhydrat* analysirt,  $C_9H_8N_2 \cdot 2HCl$ . Mikroskopische Nadeln, die sich bei  $200^\circ$  unter Zersetzung schwärzen. *Platindoppelsalz*,  $(C_9H_8N_2HCl)_2PtCl_4$ , fein krystallinischer, gelber Niederschlag; bräunt sich gegen  $300^\circ$ . *Pikrat*, gelber Niederschlag, zersetzt sich über  $200^\circ$ . — Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Isochinolin in borsaurer Lösung, welche unter denselben Bedingungen durchgeführt wurde, die Einhorn und Lauch<sup>3)</sup> beim Chinolin innehielten, entsteht ein *Monochloroxyisochinolin*,  $C_9H_6NOCl$ . Nadeln, Schmelzp.  $238^\circ$ . Löslich in kochendem Benzol, Alkohol und Wasser. Aus alkalischen Lösungen durch Kohlensäure fällbar. v. N.

J. Beckenkamp. Krystallographische Untersuchung des Papaverinäthylbromids<sup>4)</sup>. — Krystalle, welche durch langsames Verdunsten der Lösung des Präparates erhalten wurden, gehörten dem triklinen Systeme an, früher hatte man das monokline System für dieselben angenommen. Ld.

F. Kehrman und J. Messinger. Synthese von Oxazinderivaten durch Condensation von o-Amidophenol mit Oxychinonen<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 47, 40. — <sup>2)</sup> Daselbst 43, 195. — <sup>3)</sup> Ann. Chem. 243, 342. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Kryst. 22, 134—137. — <sup>5)</sup> Ber. 26, 2375—2376.

— Durch Kochen von Chlordioxychinon mit o-Amidophenolchlorhydrat in wässriger Lösung bildet sich das *Chlor-oxy-phenoxazon*,  $C_{12}H_6ClNO_3$  (Chinonimidderivat eines Chlordioxyphenoxazins):



Es bildet gelbbraune Nadelchen, welche in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol, Eisessig oder Benzol ziemlich leicht löslich sind. Die Substanz löst sich leicht in verdünnten Alkalien und Carbonaten zu rothgelben Salzlösungen. Die braunrothe Lösung in englischer Schwefelsäure erscheint in dünnen Schichten rosa gefärbt. Die Substanz schmilzt bei  $235^\circ$  unter Zersetzung. Das *Acetylderivat* bildet braunrothe Nadelchen, welche gegen  $200^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Sd.

### Diazingruppe.

S. Gabriel und A. Neumann<sup>1)</sup> veröffentlichten eine Untersuchung über *Derivate des Phthalazins und Isoindols*. Sie erhielten das schon von Liebermann und Bistrzycki (Ber. 26, 531) dargestellte *Phthalazon*,  $C_6H_4(-CH=N_2H, -CO)$ , ebenfalls

aus Phthalaldehydsäure und Hydrazin in glasglänzenden, langen, in Alkalien und starken Mineralsäuren löslichen, bei  $182^\circ$  schmelzenden Nadeln. Das Phthalazon siedet unter 755 mm Druck bei  $337^\circ$  und wird durch Zink und Salzsäure zu Phthalimidin reducirt. Durch Erhitzen mit Jodmethyl (4 g) wird das Phthalazon (2 g) in methylalkoholischer Lösung (20 ccm) unter Zusatz von etwa 2 ccm 40 proc. Natronlauge in *3-Methylphthalazon*,  $C_6H_4(-CH=N_2CH_3, -CO)$ ,

übergeführt, welches kalkspathähnliche, bei 102 bis  $103^\circ$  schmelzende, bei  $301^\circ$  unter 755 mm Druck siedende, in siedendem Wasser, Methyl- und Aethylalkohol leicht, in Ligroin schwer lösliche Krystalle bildet. Beim Erhitzen von Phthalazon (10 g) mit Phosphoroxychlorid (30 ccm) erhält man *4-Chlorphthalazin*,  $C_6H_4(-CH=N_2, -CCl)$ , in gelblichen, bei  $113^\circ$  schmelzenden, in Aethyl-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 521 und 705.

und Methylalkohol leicht, in Aether weniger, in Ligroin schwer löslichen Nadeln, deren salzsaurer Lösung mit Goldchlorid schwer lösliche, gelbe Nadelchen, mit Kaliumdichromat orangegelbe, rhombische Täfelchen, mit Pikrinsäure feine, schwer lösliche Nadeln und mit Ferrocyankalium ein bräunlichgelbes Krystallpulver giebt. Das *Chloroplatinat*,  $(C_6H_5ClN_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , krystallisirt in feinen, verzweigten, schwer löslichen Nadelchen. Beim Kochen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung verwandelt sich das 4-Chlorphtalazin in das in gelblichen, zu Gruppen vereinigten Nadelchen krystallisirende, in den üblichen Lösungsmitteln leicht lösliche; bei 60 bis 61° schmelzende 4-*Methoxyphthalazin*,  $C_6H_4[-CH=N_2, -C(OCH_3)]$ , welches schön krystallisirende Salze mit

Gold- und Platinchlorid, Pikrinsäure und Ferrocyankalium liefert. Durch Zink und Salzsäure wird das 4-Chlorphtalazin zu *Dihydroisindol*,  $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)NH$ , reducirt, welches als ölige, bei 213° unter 762 mm Druck siedende, in Wasser leicht lösliche, dem Benzylamin ähnlich riechende Flüssigkeit erhalten wird. Das *Chlorhydrat*,  $C_6H_5N \cdot HCl$ , bildet derbe, farblose, bei 255 bis 256° schmelzende Krystalle. Das *Chloroplatinat*,  $(C_6H_5N)_2 \cdot H_2PtCl_6$ , krystallisirt in orangegelben, flachen Nadeln. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Chlorhydrats mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure scheidet sich das *Nitrosamin des Dihydroisindols*,  $C_6H_5N \cdot NO$ , in langen, feinen, in verdünntem Alkohol löslichen, beim Erwärmen anisähnlich riechenden, bei 96 bis 97° schmelzenden Nadeln ab. 1-*Methylphtalazon*,  $C_6H_4[-C(CH_3)=N_2H, -CO]$ ,

durch Erhitzen von Acetophenon-o-carbonsäure mit Hydrazinsulfat und Natronlauge dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kurzen, schief abgeschnittenen, bei 222° schmelzenden, bei 347 bis 348° unter 755 mm Druck siedenden, in fixen Alkalien und ebenso in starken Mineralsäuren löslichen Säulen und wird durch Zink und Salzsäure zu 1-*Methylphtalimidin* reducirt, welches in farblosen, glasglänzenden, bei 110 bis 111° schmelzenden Rhomben erhalten wird und eine schwache Base darstellt, indem es sich in Salzsäure löst, aus welcher Lösung es durch Wasser wieder ausgeschieden wird. Durch Erhitzen mit Jodäthyl (3 g) wird das Methylphtalazon (2 g) in alkoholischer Lösung (15 ccm) unter Zusatz von etwa 3 ccm fünffach normaler Natronlauge in 1, 3-*Methyläthylphtalazon*,  $C_6H_4[-C(CH_3)=N_2C_2H_5, -CO]$ , übergeführt, welches als farblose, harte, bei 75 bis 76° schmelzende und bei 309° unter 735 mm Druck siedende Krystallmasse erhalten wird. Daneben



entsteht noch ein Natriumsalz von der Formel  $C_{11}H_{15}N_2O_2J$ , welches als *Jodäthylat des Acetophenoncarbonsäurehydrazons*,  $C_6H_4[-C(CH_3)=N_2H_2(C_2H_5J), -COOH]$ , anzusprechen ist und aus Wasser in derben, farblosen, unter Zersetzung bei 188 bis 189° schmelzenden Prismen krystallisirt. Eine ganz analoge Verbindung wird bei der Methylierung des Phtalazons neben dem 3-Methylphtalazon erhalten, sie hat die Formel  $C_6H_{11}N_2O_2J$ , ist als *Jodmethylat des Phtalaldehydsäurehydrazons*,  $C_6H_4[-COOH, -CH=N_2H_2(CH_3J)]$ , anzusprechen und bildet glasglänzende Rhomben, resp. schief abgeschnittene Nadeln, die bei 179 bis 180° unter Zersetzung schmelzen. 1, 4-Methylchlorphtalazin,  $C_6H_4[-C(Cl$

$=N_2, -C(CH_3)]$ , durch Chlorirung des Methylphtalazons mittelst Phosphoroxychlorid gewonnen, krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden, bei 130° schmelzenden Nadeln. Aus dem Chlorhydrat liefs sich ein Gold- und Platinsalz, ein Pikrat, Chromat und Ferrocyanat erhalten. Mit Natriumäthylat setzt sich das Methylchlorphtalazin in 1, 4-Methyläthoxyphthalazin,  $C_6H_4[-C(OC_2H_5)=N_2, -C(CH_3)]$ , um, welches sich aus Ligroin in feinen, bei 56 bis 57° schmelzenden Nadeln abscheidet. Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Pikrinsäure, Kaliumbichromat, Platinchlorid und Kaliumeisencyanür gut krystallisirende Fällungen. Die Base ist durchaus verschieden von dem oben beschriebenen, bei 75 bis 76° schmelzenden Methyläthylphtalazon, mit dem sie isomer ist. Durch Zink und Salzsäure wird das Methylchlorphtalazin zu *Methylisindol*,  $C_9H_9N$ , reducirt, welches ein farbloses, chinolinähnliches Oel darstellt. Das *Zinkdoppelsalz*,  $(C_9H_9N)_2 \cdot H_2ZnCl_4$ , krystallisirt in meist schwach röthlich gefärbten, salmiakähnlichen, gezahnten Nadeln. Das *Chloroplatinat*,  $(C_9H_9N)_2 \cdot H_2PtCl_6 \cdot H_2O$ , bildet feine, gelbe Nadeln. Das *Pikrat*,  $C_9H_9N(C_6H_3N_3O_7)$ , wird als feinkörnig krystallinischer Niederschlag erhalten. Wird die Reduction des Methylchlorphtalazins statt mit Zink mit Zinn und Salzsäure vorgenommen, so erhält man 1-Methyl-dihydroisindol,

$C_6H_4[-CH_2NH, -C(CH_3)H]$ , welches ein unter 758 mm Druck bei 213° siedendes, in Wasser mit stark alkalischer Reaction ziemlich leicht lösliches Oel darstellt. Das *Chlorhydrat*,  $C_9H_{11}N \cdot HCl$ , wird in haarfeinen, bei 170° unter Violettfärbung schmelzenden Nadeln erhalten und durch Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure in ein seideglänzende, bei 98° schmelzende Spiefse darstellendes, beim Erwärmen anisähnlich riechendes *Nitrosamin*,  $C_9H_{10}N \cdot NO$ , übergeführt. Beim Versetzen endlich einer Lösung

von  $\alpha$ -Desoxybenzoin-o-carbonsäure<sup>1)</sup> in 3 proc. Natronlauge mit einer heissen, wässerigen Hydrazinsulfatlösung wurde 1-Benzyl-

phtalazon,  $C_6H_4[-CO-N_2H-\overline{C}(CH_2C_6H_5)]$ , in farblosen, bei 196° schmelzenden Nadeln erhalten und dasselbe durch Behandeln mit Phosphoroxychlorid in das lange, glasglänzende, bei 152° schmelzende Nadeln darstellende 1, 4-Benzylchlorphtalazin,  $C_6H_4[-CCl-\overline{N_2}-\overline{C}(C_7H_7)]$ , übergeführt. Wt.

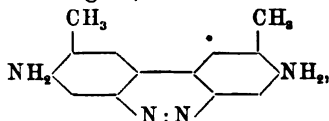
S. Gabriel und G. Pinkus. Ueber das Phtalazin<sup>2)</sup>. — Durch Erhitzen von  $\omega$ ,2-Tetrachlor-o-xylol mit wässriger Hydrazinlösung auf 150°, oder durch Kochen des Tetrachlorxylols mit Wasser und Behandeln des entstandenen o-Phtalaldehyds mit Hydrazinsulfat und Kalilauge konnte das Phtalazin,  $C_8H_6N_2$ , erhalten werden, welches aus warmem Aether in schwach gelblich gefärbten, flachen Nadeln vom Schmelzp. 90 bis 91° krystallisirt. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 315 bis 317°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Benzol, Holzgeist und Essigäther, weniger leicht in Aether und gar nicht in Ligroin. Das Chlorhydrat,  $C_8H_6N_2 \cdot HCl$ , krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche bei 231° unter Aufschäumen schmelzen. Das Chloroplatinat,  $(C_8H_6N_2)_2PtCl_6$ , ist schwer löslich und krystallisirt in bräunlichgelben, gezahnten Nadeln, welche sich bei 260° schwärzen, ohne zu schmelzen. Das schwer lösliche, krystallinische Pikrat schmilzt bei 208 bis 210°. Schwer löslich sind ferner das orangegelbe Chromat und das Quecksilberchloriddoppelsalz. — Durch Reduction des Phtalazins mit Zink und Salzsäure wurde das von H. Straßmann<sup>3)</sup> beschriebene o-Xylylendiamin erhalten, dessen Chlorhydrat,  $C_6H_4(CH_2NH_2)_2 \cdot 2HCl + \frac{1}{2}H_2O$ , mit Kaliumdichromat oder Jodwismuthkalium krystallinische Fällungen giebt. Das aus dem Diamin dargestellte o-Xylylendiphtalimid schmilzt bei 265 bis 266°, das Dibenzoyl-o-xylylendiamin bei 184° (Straßmann fand 253 bzw. 168°); das aus dem Diamin mit Benzolsulfocchlorid und Natronlauge gewonnene Diphenylsulfo-o-xylylendiamin bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose Blättchen vom Schmelzp. 127°. Durch rasches Erhitzen des salzsauren o-Xylylendiamins konnte unter Abspaltung von Chlorammonium das aus verdünntem Alkohol in gelblichen Krystallen vom Schmelzp. 95 bis 97° anschliessende Dihydroisoindol (o-Xylylenimin),  $C_6H_4CH_2-NH-CH_2$ ,<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> JB. f. 1888, S. 1492 ff. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2210–2216. — <sup>3)</sup> JB. f. 1888, S. 840 ff. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 527.

erhalten werden. — Reducirt man das salzsaure Phtalazin in wässriger Lösung mit Natriumamalgam, so geht es in *salzsaures Tetrahydrophthalazin*,  $C_6H_4-CH_2-NH-NH-CH_2 \cdot HCl$ , über. Die

freie Tetrahydrobase bildet ein scheinbar leicht zersetzliches Oel. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats reducirt Fehling'sche Lösung, scheidet aus Goldchloridlösung metallisches Gold ab und giebt ein *Pikrat*,  $C_8H_{10}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ , welches bei 159 bis 160° unter Schäumen schmilzt. Das mittelst Benzoylchlorid und Natronlauge erhaltene *Dibenzoyltetrahydrophthalazin* krystallisirt aus Alkohol in schief abgeschnittenen Nadeln vom Schmelzp. 207 bis 208°. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetrahydrophthalazin entsteht eine schwefelgelbe, krystallinische und sehr veränderliche Fällung. Diese Fällung giebt in einer abgekühlten Lösung in Essigester eine constante Entwicklung von Stickstoff unter Bildung einer krystallinischen *Substanz*,  $C_8H_3N_2O_2$ . Wird letztere mit Holzgeist und Jodmethyl behandelt, so kann ein farbloser, krystallinischer, bei 62 bis 63° schmelzender *Körper*,  $C_9H_5N_2O$ , gewonnen werden. Sd.

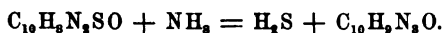
Loth. Meyer jun. Zur Kenntniss des Phenazons<sup>1)</sup>. — Aus o-Tolidin wurde durch Nitriren in schwefelsaurer Lösung mit Kalisalpeter und durch Eliminirung der Amidgruppen das o-o-Dinitroditolyl hergestellt. Bei der Reduction dieses Körpers mit Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung und Umkrystallisiren des Productes aus verdünntem Alkohol liefs sich das *Ditolylphenazon* oder *Tolazon*<sup>2)</sup>,  $C_{14}H_{12}N_2$ , in glänzenden, gelben Prismen gewinnen, welche bei 187° zu einer gelblich grünen, über 360° unverändert destillirbaren Flüssigkeit schmelzen. In Säuren löst sich das Tolazon mit orangegelber Farbe; die Salze sind zum Theil wenig beständig. Das braune, krystallisirte Chlorhydrat bildet mit *Platinchlorid* ein schwer lösliches *Doppelsalz*. Reducirt man das o-o-Dinitroditolyl mit Zinkstaub und Kalilauge, so entstehen die Tolazonoxyde. Das *Tolazondioxyd*,  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ , läfst sich von dem *Monoxyd* durch concentrirte Salzsäure, worin das Dioxyd unlöslich ist, trennen. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in strohgelben Blättchen und schmilzt unter Zersetzung bei 128°. Reducirt man m-Dinitroo-tolidin mit Natriumamalgam, so entsteht das *Diamidotolazon*:



<sup>1)</sup> Ber. 26, 2238—2242. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 3081 u. 3883.

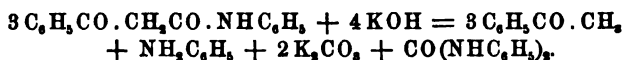
welches aus Alkohol in dunkelrothen Krystallen erhältlich ist. Diese Base schmilzt bei 276° unter Zersetzung. Die Base vermag mehrere Reihen von Salzen zu bilden; löst man sie in wenig verdünnter Salzsäure, so bildet sich eine olivfarbige Flüssigkeit, welche auf Zusatz von mehr Salzsäure bordeauxroth gefärbt wird. Benzaldehyd liefert mit der Base eine bei 239° schmelzende, krystallisirende *Dibenzylidenverbindung*,  $C_{28}H_{22}N_4$ . Mit überschüssiger Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydirt, liefert das Tolazon eine *Methylphenazoncarbonsäure*,  $C_{14}H_{10}N_2O_2$ , welche aus der Lösung des Natriumsalzes mittelst Essigsäure krystallinisch ausgeschieden werden kann. Die Säure bleibt auch bei 290° unverändert. Sie bildet wegen ihrer schweren Löslichkeit bemerkenswerthe *Zink-* und *Cadmiumsalze* von gelblichbrauner Farbe. Die *Silber-* und *Kupfersalze* der Säure sind gelatinöse Körper, welche sich schwer in Wasser auflösen. Die freie Säure wird aus den Salzen durch Essigsäure erst in der Wärme abgeschieden. *Sd.*

Edward Warmington. Ueber Phenyluracil und analoge Verbindungen <sup>1)</sup>. — *Phenyluracil* wurde auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von 18 g Benzoylessigester und 8 g Harnstoff bei 170° in Ausbeute von 3,5 g erhalten. Es bildet kleine weisse Rhomboëder, die bei 262,5° schmelzen und schwach saure Eigenschaften besitzen. Die Elementaranalyse ergab folgende Formel —  $C_{10}H_8N_2O_2$ . Ein Silbersalz,  $C_{10}H_6Ag_2N_2O_2$ , wurde ebenfalls erhalten. Bei Erwärmen von 2,5 g Phenyluracil mit 5 g Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid wurde Phenylchloruriazin vom Schmelzp. 86,5° erhalten. Durch Ersatz der beiden Chloratome im Dichloruriazin durch Amid (Erwärmen mit dem alkoholischen Ammoniak) resultirt eine äußerst kräftige Base. — Benzoylessigester und Sulfoharnstoff (oder Rhodanammonium) condensiren sich unter Bildung des *Phenylthiouracils*, welches ähnliche Eigenschaften besitzt wie Phenyluracil. Es ist ein hellgelber Körper von schwach saurem Charakter, welcher sich vom Phenyluracil dadurch unterscheidet, dafs er sich kaum in kochendem Wasser löst. Der Schmelzpunkt liegt bei 253 bis 254°. Sein Silbersalz enthält 2 At. Silber im Molekül. — Rauchende Salpetersäure bleibt ohne Wirkung auf Phenyluracil wie auf Phenylthiouracil. Durch Erhitzen des Phenylthiouracils mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre bei 155° wurde eine bei 293 bis 294° schmelzende Base erhalten:

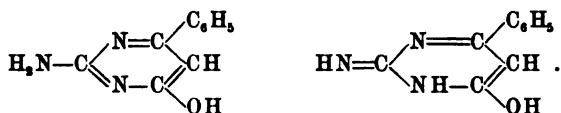


<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 47, 201—221.

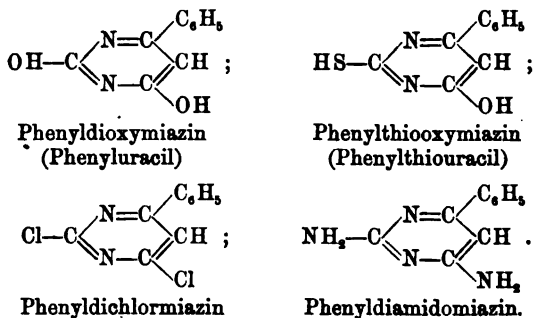
12 g Benzoylessigester und 10 g Sulfocarbanilid geben beim Erhitzen auf 180° — *Benzoylessigsäureamid*,  $C_6H_5.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ <sup>1)</sup>. Bei Destillation mit Kalilauge zerfällt diese Substanz nach folgender Gleichung:



16 g Guanidincarbonat, 30 g Benzoylessigester und 100 g absoluter Alkohol wurden sieben Stunden lang gekocht. Es entstanden Kristalle von *Phenylimidouracil*<sup>2)</sup>, welche bei 294 bis 295° schmolzen. Bei der Reinigung hat es sich erwiesen, daß zwei isomere Basen von der Zusammensetzung  $C_{10}H_8N_2O$  existiren:



1,5 g der Base vom Schmelzp. 294° wurden mit Essigsäureanhydrid gekocht und ein Acetylderivat vom Schmelzp. 248° erhalten. In der gleichen Weise wurde die Acetylverbindung der zweiten, bei 272° schmelzenden Base erhalten; das Acetylderivat schmolz ebenfalls bei 248°. Nach der leichten Ueberführbarkeit des Phenylthiouracils in Phenyluracil einerseits und in das sogenannte Phenylimidouracil vom Schmelzp. 294° andererseits, und ferner nach dem Verhalten der aus Phenyluracil gewonnenen Dichlorverbindung kann man die Constitution jener Körper wie folgt ausdrücken:

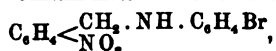


Wr.

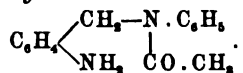
<sup>1)</sup> Knorr, Ber. 21, Ref. 629. — <sup>2)</sup> Jaeger, Ann. Chem. 262, 372.

## Chinazolingruppe.

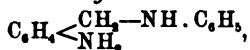
O. Widman. Ueber die Bildung der „Dihydrochinazoline“ und einen neuen Fall von intramolekularer Umlagerung<sup>1)</sup>. — Die Untersuchung hat zu dem Resultate geführt, dafs entgegen der Annahme von Paal und Krecke<sup>2)</sup> eine Verschiedenheit zwischen den o-Nitrobenzylderivaten, welche durch Phenyl- resp. p-Tolylreste substituiert sind, im Verhalten gegenüber Reductionsmitteln nicht besteht. Das experimentelle Material erstreckt sich auf drei Reihen von Körpern, nämlich Derivate des o-Nitrobenzylanilins, p-Toluidins und p-Bromanilins. — o-Nitrobenzyl-p-bromanilin:



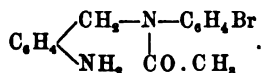
wurde im Wasserbade aus 1 Thl. o-Nitrobenzylchlorid und 4 Thln. p-Bromanilin dargestellt. Aus Alkohol gelbe, glasglänzende Prismen oder vierseitige Tafeln, Schmelzp. 84 bis 85°. Nach Messungen von O. Nordenskjöld: Krystallsystem: monosymmetrisch  $a:b:c = 0,9437:1:(1,19)$ ;  $\beta = 88^\circ 41' 40''$ . Acetylderivat,  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{BrO}_3$ , in Aether fast unlöslich, aus kochendem Alkohol rhombische oder sechsseitige Tafeln, Schmelzp. 137 bis 138°. — o-Nitrobenzylacetanilid wurde in Portionen von 3 g in einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 30 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,12) gelöst, gekühlt und mit 4 g Zinkstaub versetzt. Der alkalisirten Masse entzog Chloroform o-Amidobenzylacetanilid:



Aus Alkohol Tafeln oder mehrflächige, kurze Krystalle. Schmelzp. 80 bis 81°. Entsteht auch unter Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure als Reductionsmittel, wodurch die Angabe von Paal und Krecke, dafs dabei Methylphenyldihydrochinazolin gebildet wird, richtig gestellt wird. — Durch Salzsäure wird es im Wasserbade zum Dichlorid des o-Amidobenzylanilins, Schmelzp. 183 bis 185°, gespalten. o-Amidobenzylanilin:

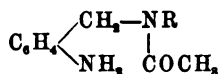


Prismen, Schmelzp. 82°. — Aus o-Nitrobenzylacetbromanilid (3 g), gelöst in (50 g) Essigsäure und (20 ccm) Salzsäure, entsteht durch Einwirkung von (4 g) Zinkstaub das o-Amidobenzylacet-p-bromanilin:



<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2], 47, 343–366. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 3050.

Schmelzp. 106 bis 107°. — Nach O. Nordenskjöld Krystallsystem: monosymmetrisch  $a : b : c = 1,1505 : 1 : 0,677$ ,  $\beta = 81^\circ 24'$ . — Bei gewöhnlicher Temperatur erleiden die Verbindungen



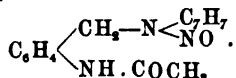
unter dem Einflusse ganz verdünnter oder concentrirter Salzsäure Umlagerung in



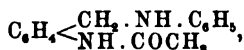
so entstand aus o-Amidobenzylacet-p-toluid das o-Acetamidobenzyl-p-toluidin:



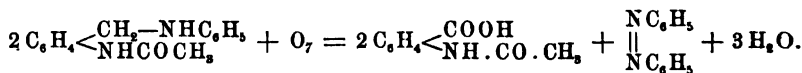
Nadeln, Schmelzp. 141°. In Aether und Ligroin sehr schwer, in Chloroform und heissem Alkohol leicht löslich. Der Körper wird besser direct aus o-Nitrobenzylacet-p-toluid durch Einwirkung von Zinkstaub in alkoholisch-salzsaurer Lösung dargestellt. Durch concentrirte Salzsäure im Wasserbade liefert es o-Amidobenzyl-p-toluidin, Schmelzp. 81,5°, — durch Natriumnitrit: Acetamidobenzylnitroso-p-toluidin:



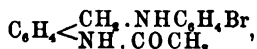
Nadeln, Schmelzp. 115 bis 116°. In kochendem Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. — Analog wurde das o-Amidobenzylacetanilid zu o-Acetamidobenzylanilin:



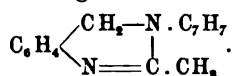
umgelagert. Prismen, Schmelzp. 125°. Identisch mit „o-Amidobenzylacetanilid“ von Paal und Krecke. Hydrochlorat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ , Prismen oder Tafeln, Schmelzp. 180°. Chromat, gelbe Nadeln. Nitrosoderivat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ , aus Wasser oder Alkohol Nadeln, Schmelzp. 112 bis 113°. Das von Paal und Krecke beobachtete Oxydationsproduct des o-Acetamidobenzylanilins war wahrscheinlich Acetantranilsäure, dabei entstand noch Azobenzol:



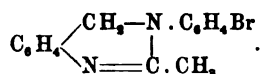
Das o-Amidobenzylacet-p-bromanilid lagert sich zu o-Acetamidobenzyl-p-bromanilin:



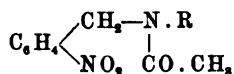
um. Aus Alkohol prismatische Krystalle, Schmelzp. 148 bis 149°. — Verdünnte Salzsäure kann auch unter bestimmten Bedingungen die Condensation der o-Amidobenzyl-derivate zu entsprechenden Chinazolin-herbeiführen: 5 g o-Amidobenzylacetanilid wurden eine Stunde lang am Rückflusskühler mit 15 ccm verdünnter Salzsäure und 30 ccm Alkohol gekocht. Sodann wurde Alkohol verjagt, die Lösung mit 25 ccm Wasser versetzt und abgekühlt. Es schied sich in rhombischen oder sechseckigen Tafeln das Hydrochlorid  $C_{11}H_{14}N_2 \cdot HCl + 2H_2O$  aus. Schmelzp. 263°. Die Base *2-Methyl-3(n)-phenyldihydrochinazolin* schmolz unscharf bei 80°. Blätter. — Aus o-Amidobenzylacet-p-toluid wurde auf analogem Wege *Methyl-p-tolyldihydrochinazolin* erzeugt:



Aus der Reaktionsmasse wurde es in Form des *Zinnchlorürdoppelsalzes*, Nadeln, Schmelzp. 139 bis 140°, isolirt. Die Base bildet Tafeln, Schmelzp. 104 bis 106°. — *Methyl-p-bromphenyldihydrochinazolin*:



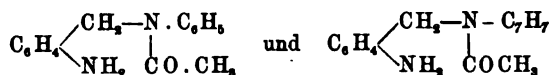
Nadeln, in Alkohol sehr leicht löslich, wurde aus o-Amidobenzylacetbromanilid und Salzsäure in Form des schwer löslichen Hydrochlorids dargestellt und isolirt. — Alle drei Chinazolinderivate erleiden durch Kochen mit Benzol und Ligroin Umwandlung in höher schmelzende, nicht näher untersuchte Verbindungen. — Die nach drei Richtungen verschieden verlaufende Wirkungsweise der Salzsäure auf o-Amidobenzylverbindungen erklärt die abweichenden, zum Theil sich widersprechenden Angaben früherer Forscher, im Speciellen diejenigen von Lellmann und Stickel<sup>1)</sup>, von Paal und Krecke. Reduction der Verbindungen



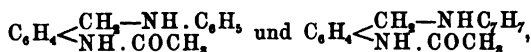
mit Zinn und Salzsäure ergibt keine einheitliche Producte, und ist für die Darstellung condensirter Basen als unzweckmäßige Methode zu betrachten. — Von besonderem Interesse für die Erkenntniss des Mechanismus der Wasserabscheidung bei den Anhydrisirungsprocessen im Allgemeinen ist, dafs die beiden Verbindungen

<sup>1)</sup> Ber. 19, 1604.

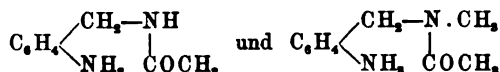




sich dadurch von den Acetamidobenzylderivaten:

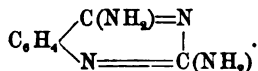


wie auch von den Amidobenzylderivaten

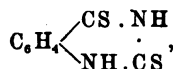


unterscheiden, daſs sie bei der Destillation keine Anhydrobasen liefern. — Für das bei 99° schmelzende Amidobenzylacet-p-toluid wird seitens des Verfassers mitgetheilt, daſs es nach O. Norden-skjöld monosymmetrisch krystallisirt;  $a:b:c = 3,2782:1:3,4156$ ;  $\beta = 79^\circ 33'$ . v. N.

A. Kötze. Ueber Abkömmlinge des Dichlorchinazolins<sup>1)</sup>. — Es werden Versuche mit dem vom Benzoylenharnstoff derivirenden Dichlorchinazolin von Abt angesagt<sup>2)</sup>. Mit alkoholischem Ammoniak bei 150° entsteht daraus eine in Nadeln, Schmelzp. 248 bis 250°, krystallisirende Verbindung



Das noch chlorhaltige Methylaminderivat schmilzt bei 282 bis 284° und giebt ein Platindoppelsalz,  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}(\text{NHCH}_3)\text{CH} \cdot 2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_6$ . Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat bei 100° entsteht ein Dithiochinazolin:



Schmelzpunkt oberhalb 250°, Zersetzung bei 260°. Giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag. v. N.

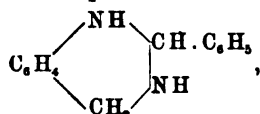
Max Busch. Synthetische Versuche über Stickstoffkohlenstoffringe aus o-Amidobenzylamin und seinen Derivaten. Habilitationsschrift. Erlangen 1893. 146 S. — Als Ausgangsmaterial zu der umfangreichen, zum Theil mit jüngeren Fachgenossen durchgeführten experimentellen Untersuchung dienten dem Verfasser das o-Amidobenzylamin und seine Substitutionsproducte. Ihre Darstellung geschah nach dem Söderbaum'schen und Widman'schen Verfahren<sup>3)</sup>: Reduction der Nitrobenzylamine mit Zinkstaub und Eisessig bei niederer Temperatur, wobei jedoch

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 303. — <sup>2)</sup> Daselbst [2] 39, 150. — <sup>3)</sup> Ber. 23, 2187.

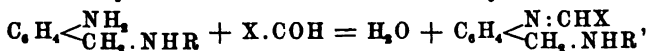
als Nebenproducte die Indazolderivate auftreten; nur die o-Nitrobenzylnaphtylamine und die aliphatischen Nitrobenzylamine geben bei der Reduction keine Indazolderivate. Der Charakter der o-Amidobenzylamine von der Formel



wird durch die Natur des Radicals *R* bedingt: Das o-Amidobenzylamin und seine aliphatischen Substitutionsproducte sind flüssige ausgesprochene Basen, die Kohlensäure aus der Luft anziehen — die aromatischen sind krystallinische, gegenüber jenen schwächere Basen. Sie condensiren sich mit Aldehyden; das o-Amidobenzylamin liefert, in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd behandelt, das von C. Wolff<sup>1)</sup> beschriebene  $\beta$ -Phenyltetrahydrochinazolin, Schmelzp. 101° C.:



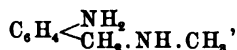
welches gegen met. Natrium in alkoholischer Lösung vollkommen beständig ist; bei substituirten o-Amidobenzylaminen resultiren bei der Aldehydcondensation wirkliche Benzylidenverbindungen:



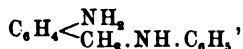
welche bei der Reduction mit met. Natrium  $\text{H}_2$  aufnehmen und Körper



bilden. Auf diesen ersten Theil der Untersuchung des Verfassers beziehen sich folgende Verbindungen: *o*-Amidobenzylmethylamin:



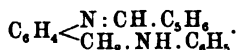
aus der Nitroverbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt; farbloses Oel von bitterem Geschmack. Chlorhydrat,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{HCl})_2$ , Blättchen, Schmelzp. 217°, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. *o*-Amidobenzyläthylamin, ein Analogon des vorigen. Chlorhydrat,  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{HCl})_2$ , sechsseitige Säulen, Schmelzp. 210°. *o*-Amidobenzylanilin:



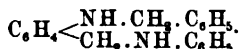
schon von Söderbaum und Widman aus o-Nitrobenzylanilin (1 Thl.), Eisessig (10 Thle.) und Zinkstaub (2 Thle.) dargestellt,

<sup>1)</sup> Ber. 25, 3033.

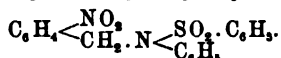
wird immer vom Phenylindazol begleitet. Mit Benzaldehyd im Wasserbade condensirt, liefert es *Benzylidenamidobenzylanilin*:



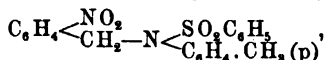
Spiefige Krystalle, Schmelzp. 107 bis 108°. Mit Ausnahme von Ligroin in den meisten Solventien leicht löslich. Durch kalte Salz- oder Schwefelsäure wird es in die Componenten gespalten. Durch Natrium in alkoholischer Lösung entsteht ein in der Kälte erstarrendes Oel, das *Benzyl-o-amidobenzylanilin*:



Blättchen, Schmelzp. 84 bis 88°. Leicht löslich in Benzol und Aether, etwas weniger in Ligroin und Alkohol. Chlorhydrat,  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2(\text{HCl})_2$ , in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln. Durch Wasser dissociirbar. Schmelzpunkt unscharf gegen 170° unter Aufschäumen. o-Amidobenzylanilin, mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, liefert keine Anhydroverbindung, sondern das von Paal und Krecke<sup>1)</sup> beschriebene *Diacetyl-o-amidobenzylanilin*, Schmelzp. 124°. Erhitzt man 10 g o-Nitrobenzylanilin mit 4 g Benzolsulfonchlorid im Wasserbade, so resultirt das *o-Nitrobenzylanilidophenylsulfon*:

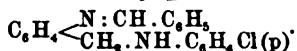


Nadeln, Schmelzp. 143°. Sehr schwer in Aether und Benzol, etwas leichter in siedendem Alkohol, am leichtesten löslich in Chloroform und Eisessig; indifferent gegen Säuren und Alkalien. Durch Zinkschnitzel und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es zu *o-Amidobenzylanilidophenylsulfon* reducirt. Verfilzte Nadeln, Schmelzp. 139 bis 140°, leicht löslich in Aether, heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Der Körper konnte nicht in eine Anhydroverbindung übergeführt werden. Mit Salzsäure im Rohre auf 130° erhitzt, spaltet er sich unter Bildung von Benzolsulfanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , neben welchem wahrscheinlich der Aethyläther des o-Amidobenzylalkohols auftritt. — *o-Amidobenzylparatoluidindichlorhydrat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_2(\text{HCl})_2$ , Säulen, wahrscheinlich des rhombischen Systems. In Wasser leicht löslich. Die freie Base wurde schon früher von Söderbaum und Widman beschrieben. *o-Nitrobenzyl-p-toluidophenylsulfon*:



<sup>1)</sup> Ber. 24, 3053.

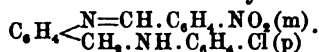
derbe Krystalle, Schmelzp. 124°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Aether, unlöslich in Wasser und Ligroin. *o-Amidobenzyl-p-toluidophenylsulfon*, Nadeln, Schmelzp. 132°. — Aus dem nach Paal und Krückeberg dargestellten *o-Nitrobenzyl-p-chloranilin* wurden folgende Salze bereitet: Chlorhydrat,  $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl \cdot HCl$ , Prismen, Schmelzp. 170 bis 172°. Durch Wasser dissociirbar. Sulfat,  $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl \cdot H_2SO_4$ , aus Alkohol Nadeln, die am leichtesten in Eisessig löslich sind. *o-Amidobenzyl-p-chloranilin*, dargestellt analog der nicht gechlorten Base. Aus der Reduktionsflüssigkeit wird zunächst sämtliches Indazol durch Zusatz eines gleichen Volumens Wasser ausgefällt. Nadeln, Schmelzp. 89 bis 90°. In den meisten Solventien leicht löslich. Mit Salzsäure bildet es zwei Salze:  $C_{13}H_{13}N_2Cl \cdot HCl$  und  $C_{13}H_{13}N_2Cl \cdot (HCl)_2$ . Mit Benzaldehyd entsteht *Benzyliden-o-amidobenzyl-p-chloranilin*:



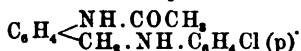
Nadeln, Schmelzp. 115 bis 116°, leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol, schwer in Aether und Ligroin; mit Salicylaldehyd:



goldgelbe Prismen, Schmelzp. 124°, leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien; mit m-Nitrobenzaldehyd:



Schmelzp. 86°, krystallinisch, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leichter in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. — Nach zwei- bis dreistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt die Base das *Acetyl-o-amidobenzyl-p-chloranilin*:



Prismen, Schmelzp. 188°, leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. *o-Amidobenzyl-p-bromanilin* schmilzt, entgegen der Angabe von Koch (Inaug.-Dissert.), nicht bei 166°, sondern bei 104°. Dichlorhydrat,  $C_{13}H_{13}N_2Br \cdot (HCl)_2$ , Blättchen, Schmelzp. 93 bis 94°. Dissociirbar. Oxalat,  $C_{13}H_{13}N_2Br \cdot C_2H_2O_4$ , mikrokristallinisch, Schmelzp. 127° (erw. 112°), leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — *Benzyliden-o-amidobenzyl-p-bromanilin*, Nadeln, Schmelzp. 112°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol und Ligroin. —



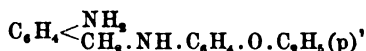
gelbe Prismen, Schmelzp. 143 bis 144°. In den meisten Solventien leicht löslich. —



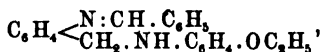
(aus Base und p-Nitrobenzaldehyd), braune Krystalle, Schmelzp. 144°. Mit Ausnahme von Eisessig und Benzol in sonstigen Solventien schwer löslich. *Acetyl-o-amidobenzyl-p-bromanilin*:



Prismen, Schmelzp. 138°, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Aether und Ligroin. *o-Amidobenzyl-p-phenetidin*:



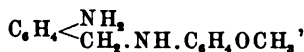
Blättchen, Schmelzp. 78°, in organischen Solventien leicht löslich. Chlorhydrat, weisse, bald zu einem Oel zerfließliche Flocken. Sulfat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , aus Alkohol Krystalle, Schmelzp. 100°. Oxalat,  $(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Nadeln, Schmelzp. 132°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. *Benzyliden-o-amidobenzyl-p-phenetidin*:



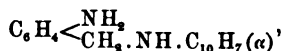
aus Alkohol derbe Krystalle, Schmelzp. 137°. Mit Salicylaldehyd entsteht



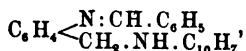
Nadeln, Schmelzp. 94°, unlöslich in Aether und Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol etc. *o-Amidobenzyl-p-anisidin*:



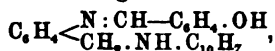
entsteht neben geringen Mengen von p-Anisylindazol (Blättchen, Schmelzp. 133°) in Form glänzender Krystalschuppen, Schmelzp. 82°. In den meisten Solventien sehr leicht löslich. *o-Amidobenzyl- $\alpha$ -naphthylamin*:



aus Alkohol Blättchen, Schmelzp. 134°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroin. Die Lösungen fluoresciren blau-roth. Chlorhydrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{HCl})_2$ , flockig krystallinisch, leicht zerfließlich, dissociirbar. Sulfat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$ , Nadeln, dissociirbar. *Benzyliden-o-amidobenzyl- $\alpha$ -naphthylamin*:



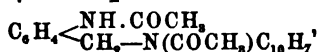
Nadeln, Schmelzp. 107°; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin. — Mit Salicylaldehyd:



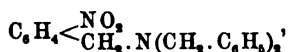
Nadeln, Schmelzp. 162°, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether, Alkohol etc. — o-Nitrobenzylchlorid, im Wasserbade mit der alkoholischen Lösung der doppelten der berechneten Menge  $\beta$ -Naphthylamin fünf Stunden lang erhitzt, giebt das o-Nitrobenzyl- $\beta$ -naphthylamin:



rothe Blättchen, Schmelzp. 162°, mit Ausnahme von Chloroform in den meisten Solventien schwer löslich. Chlorhydrat,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}$ , Nadeln, dissociirbar. o-Amidobenzyl- $\beta$ -naphthylamin, aus Alkohol Blättchen, Schmelzp. 99°. Benzyliden-o-amidobenzyl- $\beta$ -naphthylamin, derbe Nadeln, Schmelzp. 122°, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Alkohol. Mit Salicylaldehyd: gelbe Blättchen, Schmelzp. 117°. Mit Formaldehyd entsteht ein Körper, der im Gegensatz zu den bisher beschriebenen gegen Säuren und Natriummetall beständig ist, vielleicht ein  $\beta$ -Naphtyltetrahydrochinazolin? Blättchen, Schmelzpunkt unscharf 155 bis 158°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Eisessig und Benzol. Acetyl-o-amidobenzyl- $\beta$ -acetnaphthalid:



derbe Krystalle, Schmelzp. 116°, schwer löslich in Aether, Benzol und Eisessig. — Aus 1 Mol. Benzylchlorid und 2 Mol. o-Nitrobenzylamin entsteht im Wasserbade o-Nitrotribenzylamin:

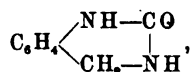


schwefelgelbe Prismen, Schmelzp. 56°. Chlorhydrat,  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}$ , Nadeln, Schmelzp. 190°. Platinsalz,  $(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 200°, beide Salze sind durch Wasser dissociirbar. — Wird das o-Nitrobenzylamin in der vierfachen Menge Alkohol gelöst, mit der Hälfte der molekularen Menge Benzylchlorid fünf Stunden rückfließend gekocht, so entsteht das o-Nitrodibenzylamin, welches als Chlorhydrat, Nadeln, Schmelzp. 225°, zweckmäÙig isolirt wird. o-Amidodibenzylamin:

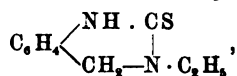


farbloses Oel. Chlorhydrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot(\text{HCl})_2$ , Nadeln, Schmelzp. 210°, in Wasser sehr leicht, schwerer löslich in absolutem Alkohol.

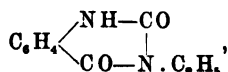
— Die beschriebenen o-Amidobenzylamine wurden nun durch Phosgen (in 20 proc. Toluollösung) in Ketotetrahydrochinazoline, durch Schwefelkohlenstoff in Thiotetrahydrochinazoline übergeführt. Letztere können durch Erhitzen im Rohre auf 150° in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd entschwefelt und in entsprechende Ketoderivate übergeführt werden. Mittelst energischer Reduction kann man den Schwefel durch Wasserstoff ersetzen, es resultiren Tetrahydrochinazoline, die identisch sind mit den von C. Paal und dem Verfasser früher dargestellten<sup>1)</sup> Verbindungen. Aus o-Amidobenzylamin und Phosgen entsteht *Ketotetrahydrochinazolin*:



mikroskopische Nadeln oder weisse, amorphe Massen. Schmelzpunkt unscharf 180°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether, Benzol etc., fast unlöslich in Wasser. Schwache Base, deren Salze mit Wasser dissociiren. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Benzoylenharnstoff. *Thiotetrahydrochinazolin* entsteht im Wasserbade aus o-Amidobenzylamin, Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Kali. Aus Alkohol Blättchen, Schmelzp. 210 bis 212°. Indifferent gegen Säure und Alkalien. Mit Kaliumpermanganat oxydirt, liefert es Benzoylenharnstoff, mit Natrium und Alkohol reducirt: *Tetrahydrochinazolin*, Blättchen, Schmelzp. 81°. Chlorhydrat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ , Nadeln, Schmelzp. 192°. Platinsalz,  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ , orangegelbe Nadeln, in Wasser leichter löslich als in Alkohol. — *Aethylthiotetrahydrochinazolin*:



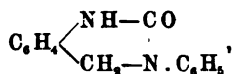
Blättchen, Schmelzp. 185°, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Wasser. Der Körper ist neutral. Merkwürdiger Weise *nicht identisch* mit dem von Söderbaum und Widman dargestellten Phenäthyl-dihydrothiomiazin<sup>2)</sup>, Schmelzp. 103°. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht *Aethyldiketotetrahydrochinazolin*:



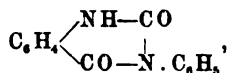
Nadeln, Schmelzp. 188°, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Löslich in Alkalien mit schön blauer Fluorescenz. Auch

<sup>1)</sup> Ber. 22, 2693. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2936.

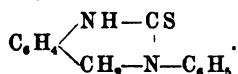
dieser Körper scheint verschieden zu sein von dem Söderbaum'schen <sup>1)</sup> Phenäthyl diketetomiazin, Schmelzp. 195°. *Phenylketotetrahydrochinazolin*:



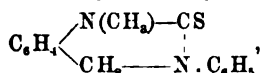
aus o-Amidobenzylanilin und Phosgen. Aus Essigäther vierseitige Tafeln von diamantähnlichem Glanze. Erweicht bei 186°, Schmelzp. 189°. Neutral. Verändert sich nicht durch Natrium in alkoholischer Lösung. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat geht es in *Phenyldiketotetrahydrochinazolin*:



farnkrautartig verwachsene Nadeln, die bei 260° erweichen und bei 272° schmelzen, über. Fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, leichter in siedendem Eisessig. Löslich in Alkalilaugen mit violettblauer Fluorescenz. — Löst man o-Amidobenzylanilin in der dreifachen Gewichtsmenge Schwefelkohlenstoff, fügt das gleiche Volumen alkoholischen Kalis hinzu und erhitzt eine Stunde am Rückflusskühler, so entsteht das *Phenylthiotetrahydrochinazolin*:



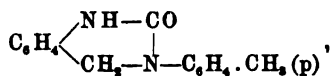
Blättchen, die bei 235° erweichen und bei circa 245° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Durch Queksilberoxyd geht der Körper in Phenylketotetrahydrochinazolin, durch Kaliumpermanganat in Phenyldiketotetrahydrochinazolin über; durch Natrium in alkoholischer Lösung wird er schwer zu Phenyltetrahydrochinazolin, Schmelzp. 119°, reducirt; durch Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung (im Rohre, bei 100°, vier Stunden lang erhitzt) entsteht *1-Methyl-3-phenylthiotetrahydrochinazolin*:



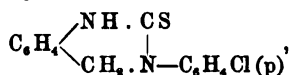
zunächst als jodwasserstoffsaurer Salz. Die freie Base bildet derbe Krystalle vom Schmelzp. 92°, leicht löslich in organischen Solventien; bildet mit Mineralsäuren beständige Salze. — *p-Tolylketotetrahydrochinazolin*:

<sup>1)</sup> Ber. 23, 2186.

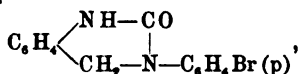




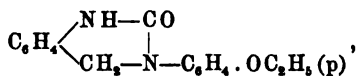
Prismen, Schmelzp. 218 bis 220°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Essigäther und Benzol, schwerer in Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser. Neutrales *p*-Tolylthiotetrahydrochinazolin, Blättchen oder Nadeln, erweicht bei 230°, schmilzt bei 235°, meist schwer löslich, etwas leichter löslich in Chloroform und siedendem Eisessig. Neutral. Durch Quecksilberoxyd geht es in die vorige Ketoverbindung über, mit Natrium und Alkohol entsteht das bekannte *p*-Tolyltetrahydrochinazolin, Schmelzp. 127 bis 128°. — *p*-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin:



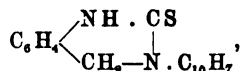
Blättchen, Schmelzp. 228°, mit Ausnahme von Schwefelkohlenstoff und siedendem Eisessig meist schwer löslich. *p*-Bromphenylketotetrahydrochinazolin:



quadratische Täfelchen, Schmelzp. 226°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leichter in siedendem Benzol, Eisessig und Chloroform. Entsprechendes *Thioderivat*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrS}$ , bildet vierseitige Prismen, Schmelzp. 234°. Löslich in Amylalkohol. Durch Quecksilberoxyd geht es in die vorhin beschriebene Verbindung. *Phenylketotetrahydrochinazolin*:

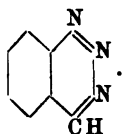


Nadeln, Schmelzp. 223°, löslich in Eisessig, Essigäther und Chloroform, sonst schwer oder unlöslich. Das *Thioderivat*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$ , krystallisirt in Nadeln, Schmelzp. 238°, die in den meisten Solventien schwer löslich sind. Durch Natrium in alkoholischer Lösung ergab es das bekannte Phenyltetrahydrochinazolin, Schmelzp. 129° (Küttner fand 124°). *α*-Naphthylthiotetrahydrochinazolin:

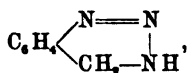


Blättchen, Schmelzp. 255°. Leicht löslich in Xylol, Amylalkohol und Chloroform, sehr schwer in Eisessig, Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Aether, Ligroin und Wasser. Von ihm derivirendes *α*-Naphthyltetrahydrochinazolin,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , bildet Nadeln, Schmelzp.

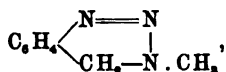
134°, die in den meisten organischen Solventien und in Mineralsäuren leicht löslich sind. —  $\beta$ -Naphthylthiotetrahydrochinazolin, derbe Blätter, Schmelzp. 280°, löslich in Eisessig und Amylalkohol. Entsprechendes  $\beta$ -Naphthyltetrahydrochinazolin, Blättchen, Schmelzp. 135 bis 139°, löslich in Mineralsäuren. — Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die salzsauren Salze der substituirten o-Benzylendiamine führt den Verfasser zu den dihydrierten Derivaten des  $\beta$ -Phentriazins:



Die Stammsubstanz dieser Körper, das  $\beta$ -Phendihydrotriazin:

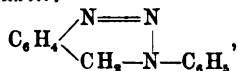


konnte gegen Erwarten nicht aus dem Chlorhydrat des o-Amidobenzylamins erhalten werden; die salpetrige Säure greift hier zunächst die aliphatische Amidogruppe an und ersetzt diese durch das Hydroxyl. Die substituirten, im Folgenden beschriebenen  $\beta$ -Phendihydrotriazine sind farblose bis schwach gelb gefärbte Basen, die trotz ihrer ringförmigen Structur die größte Analogie mit den Diazoverbindungen zeigen. — Zur Darstellung des  $\beta$ -Phenmethyldihydrotriazins:

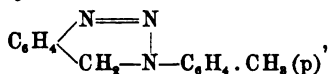


versetzt man das in dreifacher Gewichtsmenge Wasser gelöste salzsaure o-Amidobenzylmethylamin bei 0° mit der berechneten Menge von Natriumnitrit, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Der Aetherrückstand krystallisirt aus Essigäther in prächtigen Krystallen, Schmelzp. 72 bis 73°. Leicht löslich in den meisten Solventien. Chlorhydrat,  $C_8H_9N_3 \cdot HCl$ , schwach gelbe Prismen, Schmelzp. 146 bis 147° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol: Platinsalz,  $(C_8H_9N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , gelbe Nadeln, Verpuffung bei 163°. In Alkohol schwer, in Wasser fast unlöslich. Pikrat, citronengelbe Nadeln, Verpuffung bei 172°.  $\beta$ -Phenäthylidihydrotriazin ist ölig. Chlorhydrat,  $C_9H_{11}N_3 \cdot HCl$ , Nadeln, 141°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Platinsalz,  $(C_9H_{11}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , orangegelbe Nadeln, Schmelzp. 70° mit Zersetzung. Löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. Brom-

hydrat,  $C_9H_{11}N_3 \cdot HBr$ , Nadeln, Schmelzp.  $151^\circ$ . Sulfat,  $C_9H_{11}N_3 \cdot H_2SO_4$ , Blättchen, Schmelzp.  $150^\circ$ , in Wasser ungemein leicht löslich. Pikrat, hellgelbe Nadeln, Schmelzp.  $150^\circ$  unter Aufschäumung.  
 **$\beta$ -Phenphenyldihydrotriazin:**



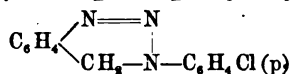
Blättchen, Schmelzp.  $128^\circ$  mit Gasentwicklung, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Seine Salze mit Mineralsäuren dissociiren in neutraler, wässriger Lösung. Platinsalz,  $(C_{13}H_{11}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , dunkelgelbe Nadeln, Verpuffung bei  $130^\circ$ . Pikrat, orangerothe Nadeln, Verpuffung bei  $111^\circ$ .  
 —  **$\beta$ -Phen-p-tolyldihydrotriazin:**



derbe Krystalle. In alkoholischer Lösung bildet sich zunächst ein Brei fast weißer Nadeln, die beim längeren Stehen in rautenförmige Täfelchen übergehen. Schmelzp.  $151^\circ$ ; schwer löslich in Aether und absolutem Alkohol, leichter in Benzol, gar nicht in Wasser. Platinsalz,  $(C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , orangefelbe Nadeln, Schmelzpunkt unter Aufschäumen gegen  $190^\circ$ . Pikrat, schwer lösliche, dunkelgelbe Nadeln, Verpuffung  $132^\circ$ . Die freie Base zersetzt sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in das ölige Benzyliden-p-toluidin,  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_7H_7$ , und geringe Mengen eines nicht näher untersuchten krystallinischen Körpers. Mit concentrirter Salzsäure eine halbe Stunde im Rohre auf  $110^\circ$  erhitzt, zerfällt die Base in Stickstoff und das o-Chlorbenzyltoluidin:

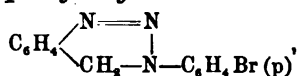


Schmelzp. 58 bis  $61^\circ$ . Chlorhydrat,  $C_{14}H_{14}NCl \cdot HCl$ , weißse Nadeln, Schmelzp. 176 bis  $178^\circ$ . Mit Natrium und Alkohol reducirt, verliert das Triazin Ammoniak unter Rückbildung von o-Amidobenzylparatoluidin.  **$\beta$ -Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin:**

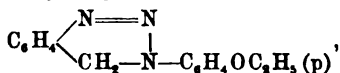


Aus Alkohol goldgelbe Blättchen, aus Benzol derbe Krystalle, Schmelzp.  $134^\circ$ . Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aether und Ligroin. Chlorhydrat,  $C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot HCl$ , Nadeln, Verpuffung  $103^\circ$ , leicht löslich in Alkohol, dissociirbar in Wasser. Platinsalz,  $(C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot HCl)_2PtCl_4$ , gelbbraune Nadeln, Zersetzung gegen  $130^\circ$ . Goldsalz,  $(C_{13}H_{10}N_3Cl \cdot HCl)_2AuCl_3$ , dunkel-

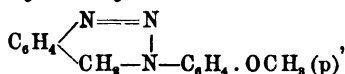
gelbe Blättchen. Verpuffung gegen  $105^{\circ}$ ; beide Salze leicht löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Pikrat, orange Nadeln. Verpuffung  $109^{\circ}$ .  $\beta$ -Phen-p-bromphenyldihydrotriazin:



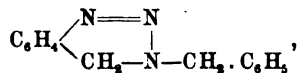
hellgelbe Blättchen, Schmelzsp.  $164^{\circ}$ . In den meisten organischen Solventien leicht löslich, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Chlorhydrat,  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Br} \cdot \text{HCl}$ , mikrokristallinisch, Schmelzsp.  $105$  bis  $106^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig und dissociirt mit Wasser. Platinsalz,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Br} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ , dunkelgelbe Nadeln, Zersetzung  $191^{\circ}$ . In Alkohol schwer löslich. Goldsalz,  $(\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{Br} \cdot \text{HCl})_2\text{AuCl}_3$ , dunkelbraune Nadelchen, Schmelzpunkt mit Aufschäumen  $108$  bis  $109^{\circ}$ . Pikrat, Nadelchen, Verpuffung  $106^{\circ}$ .  $\beta$ -Phen-p-phenetyldihydrotriazin:



Blättchen, Schmelzpunkt mit Gasentwicklung  $144^{\circ}$ . In organischen Solventien, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich. Chlorhydrat, gelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln, Schmelzpunkt unter Aufschäumen  $115^{\circ}$ . Platinsalz, braungelbe Nadeln. Goldsalz, rothbraune Nadeln. Bromhydrat, gelbe Nadeln, Schmelzsp.  $104^{\circ}$ , in Alkohol leicht löslich. Pikrat, dunkelgelbe Nadeln, Verpuffung  $120^{\circ}$ .  $\beta$ -Phen-p-anisilyldihydrotriazin:



gelbe Krystalschuppen, Schmelzpunkt unter Zersetzung  $139^{\circ}$ . In Solventien leicht löslich. Chlorhydrat, derbe Kryställchen, Schmelzsp.  $91^{\circ}$  mit Gasentwicklung. Platinsalz, gelbe Nadeln. Pikrat, goldgelbe Nadeln, Verpuffung  $125^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol.  $\beta$ -Phen-benzilyldihydrotriazin:



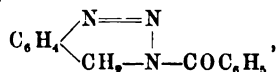
aus Aether sechsseitige Tafeln. Schmelzsp.  $91^{\circ}$  unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Solventien, nur in Ligroin und Wasser schwer löslich. Bildet beständige Salze. Platinsalz, gelbe Krystalle, Schmelzsp.  $101^{\circ}$  mit Aufschäumen. Pikrat, orangegelbe Nadeln, Schmelzsp.  $167^{\circ}$  mit Gasentwicklung. —  $\beta$ -Phenacetyldihydrotriazin:



ein Derivat des von Gabriel dargestellten *o*-Amidobenzylacetamids<sup>1)</sup>. Blätter oder fleischfarbene, rautenförmige Tafeln. Schmelzp. 138° unter Gasentwicklung. In Alkohol und Benzol leicht löslich. Platinsalz, gelbe Blättchen, Verpuffung gegen 90°. Die Base bildet kein Pikrat. — Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entsteht *o*-Chlorbenzylacetamid:



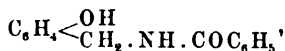
in den meisten Solventien leicht lösliche Nadeln, Schmelzp. 79 bis 80°. Chlorhydrat, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Nadeln. Auffallender Weise giebt das  $\beta$ -Phenacetyl-dihydrotriazin nicht nur in Form seiner Salze, sondern auch als freie Base beim schwachen Erwärmen in alkoholischer Lösung mit  $\beta$ -Naphtol, Dimethylanilin oder *m*-Phenylendiamin entsprechende Azofarbstoffe. —  $\beta$ -Phenbenzoyldihydrotriazin:



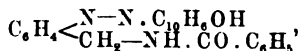
verfilzte Nadeln, Schmelzp. 114 bis 115° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Benzol, Aether und warmem Alkohol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Das Chlorhydrat und Platindoppelsalz sind leicht zersetzlich; letzteres bildet Nadeln, Verpuffung gegen 85°. Durch concentrirte Salzsäure wird die Base im Wasserbade in das *o*-Chlorbenzylbenzamid:



übergeführt. Nadeln oder Prismen, Schmelzp. 116 bis 117°. Neutral. Analog wurden *o*-Brombenzylbenzamid, Blättchen, Schmelzp. 134°, und *o*-Jodbenzylbenzamid, Blättchen, Schmelzp. 154°, dargestellt. Alle drei Körper sind in den meisten organischen Solventien leicht löslich. In wässriger Lösung zersetzt sich das Chlorhydrat des Triazins beim Erwärmen in das *o*-Oxybenzylbenzamid:

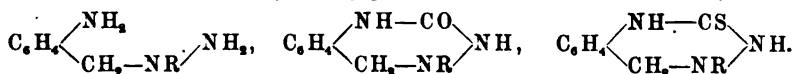


Nadeln, Schmelzp. 139 bis 140°. In organischen Solventien sehr leicht löslich, es löst sich auch in Natronlauge. Aehnlich dem vorigen Triazin bildet auch dieses intensiv gefärbte Azokörper: mit  $\beta$ -Naphtol:



<sup>1)</sup> Ber. 23, 2812.

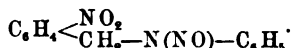
purpurrothe Nadeln, Schmelzp. 215°, löslich in heissem Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aether und Ligroin. Mit Zinnchlorür und Salzsäure zerfällt der Körper in Amidonaphtol und o-Amidobenzylbenzamid. Mit Dimethylanilin gab das Triazin einen bei 140°, mit m-Phenylendiamin bei 160° schmelzenden Azofarbstoff. — Aus o-Amidobenzyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -naphthylaminen konnten keine Triazine dargestellt werden. — Schliesslich untersuchte der Verfasser die durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf o-Nitrobenzylamine entstehenden Nitrosamine. Durch Zinkstaub und Eisessig reducirt, gehen diese Nitrosamine in Hydrazine, welche ebenso wie o-Amidobenzylamine mit Phosgen oder Schwefelkohlenstoff ringförmig geschlossene Harnstoffe liefern, über:



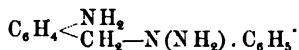
Diese siebengliedrigen Ringcomplexe sind weniger beständig als Chinazoline, sie geben, mit Natrium und Alkohol reducirt, unter Verlust von Ammoniak resp. Schwefelwasserstoff entsprechende Tetrahydrochinazoline. Sie sind indifferent gegen Säuren und Alkalien. Die o-Amidobenzylhydrazine sind dagegen stark basisch, reduciren Fehling'sche Lösung und Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur, bilden mit Mineralsäuren sehr hygroskopische Salze (nur die Oxalate konnten gut krystallisirt erhalten werden). Mit Aldehyden vereinigen sie sich unter Erwärmung zu Dibenzylidenverbindungen:



Wird das o-Nitrobenzylanilin in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol gelöst, mit Salzsäure im Ueberschufs und Eisessig versetzt und dann mit der berechneten Menge Natriumnitrit behandelt, so entsteht das o-Nitrobenzylphenylnitrosamin:

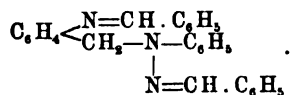


Prismen, Schmelzp. 84°. In organischen Solventien leicht löslich. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert der Körper das Phenylindazol, mit Natriumamalgam das o-Amidobenzylanilin, mit Zinkstaub und Eisessig (bei ca. 15°) o-Amidobenzylphenylhydrazin:

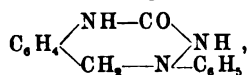


Nadeln, Schmelzp. 102°, leicht löslich in den meisten Solventien, schwer in Ligroin und Wasser. Oxalat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2$ , Nadeln, Schmelzp. 138° unter Aufschäumen. Mit Natriumnitrit liefert

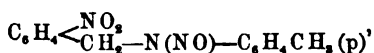
das Chlorhydrat das  $\beta$ -Phenphenyldihydrotriazin. *Dibenzylidenverbindung*:



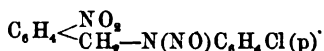
Nadeln, Schmelzp. 148 bis 150°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin. — Mit *Phosgen* entsteht



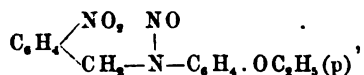
derbe Krystalle, Schmelzp. 281° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Giebt mit Natriumnitrit ein Nitrosoderivat; ist beständig gegen Natrium und Alkohol. Ein analoger Thioharnstoff,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ , bildet Krystalle vom Schmelzp. 243° mit Aufschäumen. Nur in Eisessig löslich. Durch Behandlung mit Natrium und Alkohol wird es in das Phenyltetrahydrochinazolin, Schmelzp. 119°, verwandelt. — *o-Nitrobenzyl-p-tolylnitrosamin*:



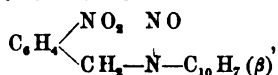
gelbe Nadeln, Schmelzp. 80°. In organischen Solventien leicht löslich. *o-Amidobenzyl-p-tolylhydrazin*, Nadeln, Schmelzp. 66°. Dieser Körper, wie auch alle folgenden Hydrazine, ist in organischen Solventien leicht löslich, schwer in Ligroin und Wasser. *o-Nitrobenzyl-p-chlorphenylnitrosamin*:



Prismen, Schmelzp. 100°. In Aether und Ligroin schwer, sonst leicht löslich. *o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin*, Säulen, zum Theil kreuzweise verwachsen, Schmelzp. 95°. Mit Natriumnitrit entsteht das entsprechende Triazin, mit Benzaldehyd eine Dibenzylidenverbindung,  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Cl}$ , Nadeln, Schmelzp. 150°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Alkohol. *o-Nitrobenzyl-p-bromphenylnitrosamin*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3\text{Br}$ , in Solventien leicht lösliche Tafelchen, Schmelzp. 107°. *o-Amidobenzyl-p-bromphenylhydrazin*, Tafelchen, Schmelzp. 119 bis 120°. Oxalat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Nadeln, Schmelzp. 135°. Mit Natriumnitrit liefert es  $\beta$ -Phen-p-bromphenyldihydrotriazin; mit Benzaldehyd ein Dibenzylidenderivat,  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Br}$ , Prismen, Schmelzp. 171°, in den meisten Solventien leicht löslich. — *o-Nitrobenzyl-p-phenetyl-nitrosamin*:



orangefarbene Blättchen, Schmelzp. 95°, wenig in Ligroin, leicht löslich in den übrigen Solventien. *o*-Amidobenzyl-*p*-phenethylhydrazin, rautenförmige Tafeln, Schmelzp. 98°. Oxalat,  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4)_2$ , Nadeln, Zersetzung 230°. Dibenzylidenderivat,  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$ , citronengelbe Prismen, Schmelzp. 152°, leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Aether und Ligroin. Thioharnstoff,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{OS}$ , Nadeln, Schmelzp. 192°. Löslich in Eisessig. *o*-Nitrobenzyl- $\beta$ -naphthylnitrosamin:



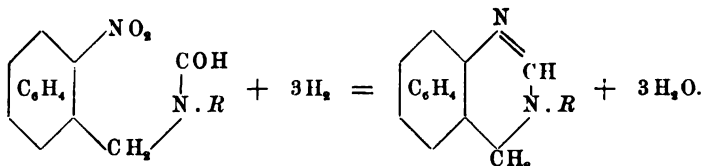
dunkelgelbe Krystallblättchen, Schmelzp. 102°. *o*-Amidobenzyl- $\beta$ -naphthylhydrazin, Nadeln, Schmelzp. 76°. Liefert mit Salicylaldehyd eine Benzylidenverbindung,  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}_2$ , intensiv gelbe Nadeln, Schmelzp. 176°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. v. N.

C. Paal. Ueber Chinazolinsynthesen<sup>1)</sup>. — Verfasser hat früher in Gemeinschaft mit M. Busch die ersten sauerstofffreien Dihydrochinazoline nach dem von Lellmann vergeblich eingeschlagenen Verfahren dargestellt, indem durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbindungen des Formanilids, sowie des *o*- und *p*-Formotoluids *o*-nitrobenzylirte Formylbasen erhalten wurden, die bei der Reduction unter Wasserabspaltung direct Derivate des Dihydrochinazolins liefern. Gabriel und Jensen haben dann später nach derselben Methode das Dihydrochinazolin erhalten, Busch hat, allerdings nicht durch directe Synthese, das freie Tetrahydrochinazolin dargestellt, während die Synthese des freien Chinazolins nicht hat bewerkstelligt werden können. Bischler schliesslich gelang es, sauerstofffreie Abkömmlinge des Chinazolins durch Wechselwirkung von alkoholischem Ammoniak und den Acetylderivaten des *o*-Amidobenzaldehyds, des *o*-Amidobenzophenons und *o*-Amidoacetophenons darzustellen. In der Abhandlung von Paal wird über eine Reihe von Dihydrochinazolinsynthesen berichtet, die im Anschluss an die Arbeiten des Verfassers mit Busch, Krecke und Anderen ausgeführt sind und die bezweckten, die allgemeine Gültigkeit der vom Verfasser und Busch aufgefundenen synthetischen Methode an einer Reihe von Beispielen zu prüfen, sowie einige dem Phenylidihydrochinazolin

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 537—575.

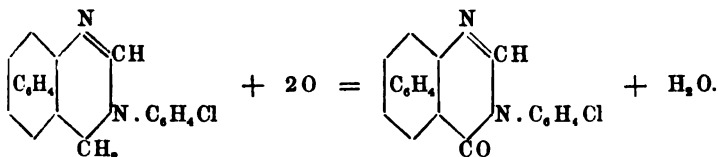


nahestehende Chinazolinabkömmlinge darzustellen und auf ihre physiologische Wirkung zu untersuchen. Aus *o*-Nitrobenzylchlorid und *p*-Chlor- und *p*-Bromanilin, *m*-Nitrilanilin, *p*-Phenetidin und Allylamin wurden die entsprechenden *o*-nitrobenzylirten Basen erhalten, dieselben wurden formylirt und reducirt und lieferten sämmtlich Dihydrochinazoline:



I. *Synthese des 3-(n)-p-Chlorphenyldihydrochinazolins* von W. Krückeberg. Das *o*-Nitrobenzyl-*p*-chloranilid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ , erhält man, wenn *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) mit 2 Mol. *p*-Chloranilin zuerst eine Stunde auf dem Wasserbade, dann kurze Zeit im Oelbade auf  $130^\circ$  erhitzt wird und man dann die krystallinisch erstarrende Schmelze nach Zusatz von Soda-lösung (in geringem Ueberschuss) zur Beseitigung des überschüssigen Chloranilins im Wasserdampfstrom destillirt. Der Destillationsrückstand wird dann von öligen Beimengungen durch Waschen mit wenig Aether befreit und aus Benzolligroin umkrystallisirt. Man erhält so das Reactionsproduct in schönen gelben, zugespitzten Prismen vom Schmelzp.  $85^\circ$ , die sich in den üblichen Lösungsmitteln lösen, in Wasser unlöslich sind. Wird die Verbindung mit dem vier- bis fünffachen Gewicht concentrirter Ameisensäure zwei bis drei Stunden gekocht, so entsteht *o*-Nitrobenzyl-*p*-chloroformanilid,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{COH})\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ . Dasselbe bildet lange, flache Nadeln (aus Aether) vom Schmelzp.  $110^\circ$  und geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung in das 3-(*n*)-*p*-Chlorphenyldihydrochinazolin,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2$ , über. Die aus dem zunächst gebildeten Zinndoppelsalz durch Zerlegen mit Schwefelammon isolirte Base krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in flachen, weißen Nadeln oder Blättern vom Schmelzp.  $143^\circ$ . *Salze der Base*: Zinndoppelsalz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2$ . Weisse, glänzende Nadeln, Schmelzp.  $189^\circ$ ; Chlorhydrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2 \cdot \text{HCl}$ . Weisse, büschelförmig angeordnete Nadeln. Schmelzpunkt circa  $240^\circ$  unter Zersetzung; Platindoppelsalz,  $(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag, Schmelzp.  $317^\circ$ . Chlorzinkdoppelsalz,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2$ . Büschelförmig angeordnete Nadeln. Schmelzp.  $89^\circ$ ; Nitrat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2 \cdot \text{HNO}_3$ . Hellgelbe, feine Nadeln.

Schmelzp. 156°. Saures Sulfat,  $C_{14}H_{11}ClN_2 \cdot H_2SO_4$ . Kleine, weiße Nadeln, Schmelzp. 185°. Saures Oxalat,  $C_{14}H_{11}ClN_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Weiße Nadeln. Schmelzp. 168°. Pikrat,  $C_{14}H_{11}ClN_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ . Gelbe, seidglänzende Nadeln. Schmelzp. 192°. Oxydirt man das Chlorphenyldihydrochinazolin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Suspension, so entsteht, gemäß folgender Gleichung, das 3-(n)-p-Chlorphenyl-4-ketodihydrochinazolin:



Das letztere bildet, aus Alkohol krystallisirt, dünne, schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 177° und liefert ein Chlorhydrat,  $C_{14}H_9ClN_2O \cdot HCl$ . Weiße Nadeln, Schmelzp. 192°, sowie ein Platindoppelsalz,  $(C_{14}H_9ClN_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , orange gefärbte Blättchen, Schmelzp. 315°. Bei der Reduction des Chlorphenyldihydrochinazolins in heißer alkoholischer Lösung mittelst Natrium entsteht das von Busch und Paal schon beschriebene 3-(n)-Phenyltetrahydrochinazolin. II. *Synthese des 3-(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolins* von F. Koch. Das o-Nitrobenzyl-p-bromanilin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ , wird entweder durch Zusammenschmelzen von p-Bromanilin und o-Nitrobenzylchlorid oder durch mehrstündiges Kochen der Componenten in concentrirter alkoholischer Lösung erhalten, bildet kleine, gelbe Prismen vom Schmelzp. 82 bis 83° und geht durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure bei einer 25 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur in o-Amidobenzyl-p-bromanilin,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ , vom Schmelzp. 104°, über. Das o-Nitrobenzyl-p-bromoformanilid,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(COH) \cdot C_6H_4Br$ , erhält man aus der erwähnten Nitroverbindung durch zweistündiges Kochen mit concentrirter Ameisensäure. Es bildet aus Alkohol fast farblose Prismen vom Schmelzp. 105° und liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Essigsäure das 3-(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolin,  $C_{14}H_{11}BrN_2$ , das aus Alkohol in langgestreckten Blättern oder flachen Nadeln vom Schmelzp. 142° krystallisirt. *Salze der Base*: Chlorhydrat,  $C_{14}H_{11}BrN_2 \cdot HCl$ , seidglänzende, weiße Nadeln, Schmelzp. 268° unter Zersetzung; Platindoppelsalz,  $(C_{14}H_{11}BrN_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ ; Golddoppelsalz,  $C_{14}H_{11}BrN_2 \cdot HCl$ ,  $AuCl_3$ , gelbe glänzende Nadeln, Schmelzpunkt circa 200° unter Zersetzung; saures Oxalat,  $C_{14}H_{11}BrN_2 \cdot C_2H_2O_4$ ,

sternförmig gruppierte Nadeln; Pikrat,  $C_{14}H_{11}BrN_2 \cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$ , gelbe Nadeln (aus Eisessig), Schmelzp.  $202^\circ$ . Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird das Bromphenyldihydrochinazolin in das 3-(n)-p-Bromphenyl-4-ketodihydrochinazolin,  $C_{14}H_9BrN_2O$  (schwach gelblich gefärbte Nadeln, Schmelzp.  $174^\circ$ ), durch Reduction mit Natrium in 3-(n)-Phenyltetrahydrochinazolin (Schmelzp.  $119^\circ$ ) verwandelt. III. *Synthese des 3-(n)-p-Phenetyldihydrochinazolins* von S. Küttner. Das durch mehrstündiges Kochen von o-Nitrobenzylchlorid und p-Phenetidin in concentrirter alkoholischer Lösung dargestellte o-Nitrobenzyl-p-phenetidin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , bildet prachttvolle, grofse, rothe Blätter vom Schmelzp.  $52^\circ$  und liefert ein Chlorhydrat vom Schmelzp.  $163^\circ$ . Die Formylverbindung,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(COH) \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$ , bildet farblose, pyramidenförmige Krystalle vom Schmelzp.  $96^\circ$  und das aus dieser durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entstehende 3-(n)-p-Phenetyldihydrochinazolin,  $C_{16}H_{16}N_2O$ , dünne Tafeln oder Blätter vom Schmelzp.  $109^\circ$ . *Salze der Base*: Chlorhydrat,  $C_{16}H_{16}N_2O \cdot HCl$ , flache Nadeln oder Blättchen, Schmelzp.  $207^\circ$ ; Zinndoppelsalz,  $C_{16}H_{16}N_2O \cdot HCl \cdot SnCl_2$ , weifse, verfilzte Nadeln (aus Wasser), Schmelzp.  $132^\circ$ ; Platindoppelsalz,  $(C_{16}H_{16}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$ , goldgelbe Flitter, Schmelzp.  $206^\circ$ ; Golddoppelsalz,  $C_{16}H_{16}N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , orange gefärbte Blätter, Schmelzp.  $179^\circ$ ; saures Oxalat,  $C_{16}H_{16}N_2O \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$ , Nadeln, Schmelzp.  $162^\circ$ ; Pikrat,  $C_{16}H_{16}N_2O \cdot C_6H_5(NO_2)_3 \cdot OH$ , gelbe, glänzende Nadeln, Schmelzp.  $194^\circ$ . Oxydation des Phenetyldihydrochinazolins mit heifser Permanganatlösung giebt die entsprechende Ketobase vom Schmelzp.  $154^\circ$ , während Reduction mit Natrium das Phenetyldihydrochinazolin in das 3-(n)-p-Phenyltetrahydrochinazolin,  $C_{16}H_{18}N_2O$ , vom Schmelzp.  $124^\circ$  überführt. IV. *Synthese des 3-(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolins* von A. Neuburger. Das o-Nitrobenzyl-m-nitranilin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$ , wird aus o-Nitrobenzylchlorid und m-Nitranilin durch Erhitzen im Oelbade auf  $120^\circ$  gewonnen. Dasselbe bildet, aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt, gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen vom Schmelzp.  $142$  bis  $143^\circ$ . Das o-Nitrobenzylformyl-m-nitranilin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2N(COH) \cdot C_6H_4NO_2$ , vom Schmelzp.  $140^\circ$ , in der üblichen Weise dargestellt, liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung das 3-(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolin,  $C_{14}H_{13}N_3$ , Krystalle vom Schmelzp.  $147^\circ$ . *Salze der Base*: Chlorhydrat,  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot 2HCl$ , weifse Nadeln, Schmelzp.  $230$  bis  $232^\circ$ ; Zinndoppelsalz,  $C_{14}H_{13}N_3(HCl \cdot SnCl_2)_2$ , schwach gelblich gefärbte Nadeln, Schmelzp.  $264^\circ$ ; Platindoppelsalz,

$C_{14}H_{13}N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , gelbe Nadelchen, Zersetzungsp.  $240^\circ$ ; Oxalat,  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot C_2H_2O_4$ , weisse Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp.  $157$  bis  $159^\circ$ ; Pikrat,  $C_{14}H_{13}N_3 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ , gelber krystallinischer Niederschlag, Schmelzp.  $189^\circ$ . *Benzoylverbindung der Base*,  $C_8H_7N_2 \cdot C_6H_5 \cdot NH \cdot COC_6H_5$ , Schmelzp.  $82^\circ$ . In methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl erhitzt, liefert die Base jodwasserstoffsäures *m*-Methylamidophenyldihydrochinazolinjodmethylat,  $C_{16}H_{19}N_3 \cdot J_2$ , sternförmig gruppierte Krystalle (aus Wasser), Schmelzp.  $153^\circ$ . Mit Natronlauge giebt das jodwasserstoffsäure Salz das *m*-Methylamidophenyldihydrochinazolinjodmethylat, kleine Prismen, Schmelzp.  $185^\circ$ . Bei der Reduction des Amidophenyldihydrochinazolins mit Natrium entsteht das *m*-Amidophenyltetrahydrochinazolin,  $C_{14}H_{15}N_3$ , vom Schmelzp.  $156^\circ$ , welches ein Chlorhydrat,  $C_{14}H_{15}N_3 \cdot 2HCl$ , ein Zinndoppelsalz,  $C_{14}H_{15}N_3(HCl \cdot SnCl_2)_2$ , und ein Platindoppelsalz,  $C_{14}H_{15}N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ , liefert. V. *Synthese des 3-(n)-Allyldihydrochinazolins* von K. Stollberg. Das *o*-Nitrobenzylallylamin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 - CH = CH_2$ , wird durch vierstündiges Kochen einer concentrirten alkoholischen Lösung von *o*-Nitrobenzylchlorid mit Allylamin erhalten. Dasselbe bildet ein dickes bräunliches Oel und giebt ein Chlorhydrat,  $C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$ , Nadeln, Schmelzp.  $136$  bis  $137^\circ$ , sowie ein Platindoppelsalz,  $(C_{10}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , gelbe Nadeln, Schmelzp.  $163^\circ$ . Das *o*-Nitrobenzylformallylamin,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(COH)N \cdot C_3H_5$ , durch Kochen von Nitrobenzylallylamin mit concentrirter Ameisensäure gewonnen, bildet ein dickes, gelbliches Oel und liefert bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure unter Kühlung mit Eiswasser das 3-(*n*)-Allyldihydrochinazolin,  $C_{11}H_{12}N_2$ . Leicht bewegliches Oel, Siedep.  $280$  bis  $290^\circ$ . *Salze der Base*: Chlorhydrat,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot HCl$ , farblose Tafeln, Schmelzp.  $165^\circ$ ; Bromhydrat,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot HBr$ , Tafeln, Schmelzp.  $168^\circ$ ; Jodhydrat,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot HJ$ , cubische Krystalle, Schmelzp.  $199^\circ$ ; Platindoppelsalz,  $(C_{11}H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , dunkelgelbe Krystallkörnchen, Schmelzp.  $191$  bis  $192^\circ$ ; saures Oxalat,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ , kleine, weisse Prismen, Schmelzp.  $172^\circ$ ; Pikrat,  $C_{11}H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , gelbe, seideglänzende Nadeln, Schmelzp.  $172$  bis  $173^\circ$ . Bei der Reduction mit Natrium liefert das Allyldihydrochinazolin das Allyltetrahydrochinazolin,  $C_{11}H_{14}N_2$ , farbloses Oel, Siedep.  $270$  bis  $272^\circ$ , dessen saures Oxalat  $C_{11}H_{14}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ , Prismen vom Schmelzp.  $164^\circ$  bildet. *Tr.*

A. Pinner. Ueber sauerstofffreie Pyrimidine<sup>1)</sup>. — Zum Zwecke der Darstellung von sauerstofffreien Pyrimidinen wurde

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2122—2125.

die Einwirkung von Trimethylenbromid auf freies Benzamidin in alkoholisch-ätherischer Lösung bei 30 bis 40° studirt. Nach mehreren Wochen hatte sich ein Gemenge von Benzamid, *Brompropylbenzamidin*  $[C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot (CH_2)_3 Br]$  und *Phenyltetrahydropyrimidin* [oder *Trimethylenbenzamidin*,  $C_6H_5 \cdot C \equiv N - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH$ ] gebildet. Letzterer Körper ist ein nicht ohne

Zersetzung destillirbares Oel; die Salze der Base sind nicht krystallisirbar, nur das *Platindoppelsalz* bildet gelbe, spitze Prismen, welche bei 215° unter Zersetzung schmelzen. — Der Versuch, aus Formylaceton und Amidinen zu sauerstofffreien Pyrimidinen zu gelangen, schlug fehl; es bildete sich hierbei nur *glycolsaures Benzamidin* (bei 212° unter Zersetzung schmelzende Nadeln). Hingegen gelangen Versuche mit Acetylaceton und Amidinen besser. Die so gewonnenen Pyrimidine (*Phenyl-dimethylpyrimidin*,  $C_{12}H_{12}N_2$ , vom Schmelzp. 83° und dem Siedep. 276°; *p-Tolyl-dimethylpyrimidin*,  $C_{13}H_{14}N_2$ , vom Schmelzp. 128° und dem Siedep. 294°; *Benzyl-dimethylpyrimidin*,  $C_{13}H_{14}N_2$ , vom Schmelzp. 80° und dem Siedep. 274°;  $\beta$ -*Naphtyl-dimethylpyrimidin*,  $C_{16}H_{14}N_2$ , vom Schmelzp. 116° bis 117° und dem Siedep. oberhalb 360°; *Furyl-dimethylpyrimidin*,  $C_{10}H_{10}N_2O$ , vom Schmelzp. 54° und dem Siedep. 263°) sind kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Säuren löslich. Sd.

A. Bischler. Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate [mit W. Oser]<sup>1)</sup>. — Es wurde die Synthese von Phenmiazinderivaten aus Acidyl-o-amidobenzylaminen (z. B.  $H_2N \cdot CH_2 - C_6H_4 - NH \cdot COCH_3$ ) studirt. *Acetyl-o-amidobenzaldoxim*,  $HO N = CH - C_6H_4 - NH \cdot COCH_3$ , konnte aus Acetyl-o-amidobenzaldehyd mit Hydroxylamin in farblosen Tafeln (aus Alkohol) oder in verfilzten Nadeln (aus Benzol) erhalten werden. Es ist in den kalten Solventien schwer, in den warmen leichter und in Ligroin unlöslich, wird jedoch von concentrirten Säuren und Alkalien leicht aufgenommen. Der Schmelzpunkt dieses Oxims liegt bei 194°. Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es zu einem *Acetyl-o-amidobenzylamin* reducirt, dessen *Benzoylverbindung*,  $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3$ , weisse, asbestartige Nadelchen vom Schmelzp. 170° bildet. Das Acetyl-o-amidobenzylamin ist in kaltem Alkohol wenig, leicht in heissem Alkohol oder Benzol löslich. Durch Destillation oder durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, Salzsäure) geht es in *Phenmethyl-*

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1891—1903.

*dihydromiazin*,  $C_9H_{10}N_2$ , über, welches ein Oel bildet, das bei etwa 260 bis 270° überdestillirt. Dieses Miazin reagirt stark alkalisch, besitzt Mäusegeruch und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger leicht in Wasser. Das *salzsaure Salz* krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Prismen, die *Pikrinsäureverbindung* in orangegelben, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167°. Durch Erhitzen des Miazins mit Jodmethyl konnte nur schwierig ein *Körper* erhalten werden, der bei 285 bis 300° überdestillirte und aus Aether in kleinen, weissen Nadelchen anschofs, welche bei 124 bis 126° schmelzen. Dieser Körper löst sich in Wasser auf und besitzt einen bitteren Geschmack. Er liefert ein *Platindoppelsalz*, eine *Pikrinsäureverbindung* und giebt mit Kaliumdichromat eine krystallinische Fällung. Das Miazin besitzt demnach die Constitutionsformel  $C_6H_4-CH_2-N=C(CH_3)-NH$ . — Durch Reduction von

Acetyl-o-amidoacetophenonoxim wurde das *Acetyl-o-amido- $\alpha$ -phenyläthylamin* als Oel erhalten, welches beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid in das *Dibenzoyl-o-amido- $\alpha$ -phenyläthylamin*,  $C_6H_5CO \cdot NH \cdot CH(CH_3)-C_6H_4-NH \cdot COC_6H_5$ , überging. Dieser Körper bildet (aus Alkohol) farblose Nadeln vom Schmelzp. 156 bis 157°. Bei der Condensation des Acetyl-o-amido- $\alpha$ -phenyläthylamins mit Phosphorpentoxyd entsteht ein öliges *Miazin*,  $C_{10}H_{12}N_2$ , welches bei 280° (722 mm Druck) destillirt und ein *salzsaures Salz*, ein bei 205 bis 206° unter Zersetzung schmelzendes *Platindoppelsalz* und eine *Pikrinsäureverbindung* vom Schmelzp. 173° liefert. — Durch Reduction des o-Amidoacetophenonoxims mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung konnte das *o-Amido- $\alpha$ -phenyläthylamin*,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)NH_2$ , als stark alkalisch reagirendes, nicht unzersetzt flüchtiges Oel gewonnen werden, welches ein *primäres* ( $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl$ ) und ein *secundäres Chlorhydrat* ( $C_8H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ ) liefert. Das primäre Salz bildet farblose, bei 187° erweichende Prismen, das secundäre ein weisses, krystallinisches Pulver. Das Amin liefert ferner eine *Pikrinsäureverbindung* (Schmelzp. 160 bis 170°), eine *Diacetylverbindung* (Schmelzp. 131°) und die schon früher angegebene *Dibenzoylverbindung* (Schmelzp. 156 bis 157°). — In den Mutterlaugen von der Darstellung des Oxims vom Acetyl-o-amidoacetophenon konnte das von Auwers und v. Meyenburg<sup>1)</sup> bereits beschriebene *Acetylmethylisindazol* (welches mit 3 Mol. Wasser krystallisirt) aufgefunden werden.

<sup>1)</sup> Ber. 24, 2370.

Dieser Körper entsteht glatt, wenn man Acetyl-o-amidoacetophenon mit Hydroxylamin in neutraler oder schwach saurer Lösung behandelt. Sd.

A. Bischler und E. Burkart. Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate<sup>1)</sup>. — Anschliessend an frühere Arbeiten<sup>2)</sup> wurden nunmehr auch die schon von Weddige beschriebenen *Phenoxymiazine*, das *Phen-α-oxymiazin* und das *Phenmethyl-α-oxymiazin* (*β-Methyl-δ-oxychinazolin*), durch Erhitzen von Formyl- bzw. Acetyl-o-amidobenzoësäure mit Ammoniak gewonnen. Ganz ähnlich konnte das Acetyl-o-amidoacetophenon beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 130 bis 150° in *Phendimethylmiazin*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)$ , übergeführt werden.

Aus warmem Wasser umkrystallisirt, bildet dieser Körper weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 72°, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Die wasserfreie Base bildet ein ziemlich dickes Oel mit starker grüner Fluorescenz und mit eigenthümlichem Geruch. Es siedet bei 249° unter 713 mm Barometerstand, ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und geht leicht unter Wasseraufnahme in das krystallisirende Hydrat über. Das *Platindoppelsalz* bildet einen orange gefärbten Niederschlag, der ausser in Wasser und Salzsäure in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Versetzt man eine mit Salzsäure versetzte Miazinhydratlösung mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure, so scheidet sich eine *Pikrinsäuredoppelverbindung*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , aus, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei etwa 170° unter Zersetzung schmilzt. — Bei dem Versuche, o-Amidoacetophenon zu formyliren, wurde ein aus Alkohol in kurzen, chamoisgelben Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzp. 107° erhalten, der sich als *Formyl-o-amido-py-2-phenyl-py-4-methylchinolin* erwies. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird die Formylgruppe leicht abgespalten und es entsteht das *salzsaure Isoflavanilin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , welches ein rosaroths Pulver bildet, in Wasser und Alkohol reichlich mit gelber Farbe löslich ist, sich dagegen in Aether, Benzol und Chloroform auch beim Kochen nicht auflöst. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Alkohol oder alkalischer Zinnchlorürlösung konnten nur harzige Producte erhalten werden. Sd.

A. Bischler und F. J. Howell. Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate<sup>3)</sup>. — Das *salzsaure Salz* des *Phendimethylmiazins*,

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1349—1353. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 506; 25, 3080. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 1384—1399.

$C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl$ , wurde beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung des Miazins als weisses, an der Luft zerfließliches Pulver erhalten. Die entsprechende *Quecksilberdoppelverbindung* des Miazins bildet eine weisse, krystallinische Fällung. — Durch Reduction des Phenidethylmiazins mit Natrium und Amylalkohol konnte das *Phentetrahydrodimethylmiazin*,  $C_{10}H_{14}N_2$ , im jedenfalls unreinen Zustande gewonnen werden, welches durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid in das *Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazin* übergeführt wurde. Dieses bildet aus Ligroin grofse, wasserhelle Prismen vom Schmelzp.  $155^\circ$ . Die entsprechende *Diacetylverbindung* krystallisirt in feinen, seideglänzenden, auch in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche bei  $110^\circ$  schmelzen. — *Propionyl-o-amidoacetophenon*, aus o-Amidoacetophenon mit Propionsäureanhydrid gewonnen, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, bei  $68^\circ$  schmelzende Krystalle, die sich in Wasser schwer, in Aether, Ligroin, Alkohol und Benzol leicht auflösen. Zwei Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf  $150^\circ$  erhitzt, liefert es das *Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -äthylmiazin*,  $C_{11}H_{12}N_2$ , welches bei  $259$  bis  $260^\circ$  siedet, mit Wasser kein Hydrat liefert, sich in Wasser schwer auflöst, aus dieser Lösung durch Erwärmen wieder ausgeschieden wird und nach langem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Das *salzsaure Salz* bildet eine weisse, zerfließliche Masse. Auch dieses Miazin bildet mit *Pikrinsäure* eine gelbe, schwer lösliche, krystallinische *Doppelverbindung*. — In ganz analoger Weise wurden aus den entsprechenden Säureanhydriden und o-Amidoacetophenon die folgenden acidylirten Producte, bezw. durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak die entsprechenden Miazinderivate hergestellt: *Normalbutyrylirtes o-Amidoacetophenon* (grofse farblose Prismen vom Schmelzp.  $52^\circ$ ); *isobutyrylirtes o-Amidoacetophenon* (grofse Prismen vom Schmelzp.  $50^\circ$ ); *Benzoyl-o-amidoacetophenon* (kleine Nadeln vom Schmelzp.  $98^\circ$ ); *Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -propylmiazin*,  $C_{12}H_{14}N_2$ , (farbloses Oel vom spec. Gew. 1,0546 bei  $16^\circ$ , dem Siedep.  $269$  bis  $270^\circ$ ; bildet ein *salzsaures Salz*, ein *Platindoppelsalz* und eine *Pikrinsäureverbindung*); *Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -isopropylmiazin* (farbloses, theilweise fest werdendes Oel vom spec. Gew. 1,0556 bei  $16^\circ$ , dem Siedep.  $268$  bis  $269^\circ$ ; bildet ein *Platin-* und *Quecksilberdoppelsalz* und eine *Pikrinsäuredoppelverbindung*); *Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylmiazin*,  $C_{15}H_{12}N_2$ , (weifse Nadeln vom Schmelzp.  $90^\circ$ ; bildet ein *salzsaures Salz* und eine *Pikrinsäuredoppelverbindung*). — Phenyllessigsäureanhydrid und o-Amidoacetophenon liefern unschwer die *Phenyllessigsäureverbindung*,  $CH_3-CO-C_6H_4-NHCOCH_2C_6H_5$ ,



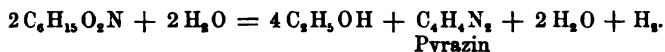
in grossen Prismen (aus Alkohol) oder in dicken, kurzen Nadeln (aus Ligroin), welche bei 79° schmelzen. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht das *Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -benzylmiazin*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)$ , das aus Ligroin in grossen farblosen

Tafeln vom Schmelzp. 76° krystallisirt (daneben entsteht das Phenylmethyloxychinolin). — *Cinnamyl-o-amidoacetophenon* wurde aus Zimmtsäurechlorid und o-Amidoacetophenon gewonnen. Es bildet, aus Benzol umkrystallisirt, grosse rhombische Tafeln vom Schmelzp. 91°, welche sich in Wasser fast gar nicht, leicht in warmem Alkohol, Benzol oder Aether auflösen. Mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, geht es quantitativ in das *Phen-dimethylbenzylidenmiazin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$ , über, welches sofort beim Erkalten in Nadeln vom Schmelzp. 96° krystallisirt. Es addirt leicht, jedoch mehr als 1 Mol. Brom, liefert ein hellgelbes, mikrokrySTALLINISCHES *Chlorhydrat* und eine *Pikrinsäuredoppelverbindung*. — Die *Phenmiazine* werden durch Chromsäureanhydrid oder Permanganat nur schwer angegriffen. Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylmiazin lieferte mit Chromsäureanhydrid einen Körper, der wahrscheinlich identisch ist mit Phen- $\beta$ -phenylmiazin (Schmelzp. 101°); Phen-dimethylbenzylidenmiazin lieferte unter gleichen Umständen ein schwer lösliches *Chromat*; Dibenzoyltetrahydromethylphenmiazin ergab, mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt, nur Oxalsäure und Benzoësäure. — *Monochloracetyl-o-amidoacetophenon* konnte aus Monochloracetylchlorid (1 Mol.) und o-Amidoacetophenon (2 Mol.) in langen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 81° erhalten werden, welche sich kaum in Wasser, schwer in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether oder Benzol lösen. Mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, entstand ein Gemenge verschiedener Miazine. — *Trichloracetyl-o-amidoacetophenon* (aus Trichloressigsäurechlorid und Amidoketon) krystallisirt in dicken Nadeln (aus Alkohol), welche in Ligroin schwer, in Wasser nur spurenweise löslich sind. Mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, wird Chloroform abgespalten; das daneben entstandene Product konnte nicht gereinigt werden. — Die Phenylessigsäureverbindung des o-Amidoacetophenons condensirt sich glatt mit alkoholischem Kali zu dem *Phenylmethyloxychinolin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}$ , welches in Wasser und Aether nur spurenweise, sehr schwer in kochendem Alkohol oder Benzol löslich ist. In ähnlicher Weise entsteht aus dem Acetyl-o-amidoacetophenon das *Oxylepidin* vom Schmelzp. 221°. Sd.

## Pyrazine.

In der *Pyrazin-* und *Piperazingruppe* sind mehrere zusammenfassende Arbeiten erschienen, durch welche besonders unsere Kenntnisse über die einfachsten hierher gehörigen Basen, das Pyrazin, Piperazin und ihre Homologen, wesentlich erweitert worden sind.

Die Muttersubstanz der ganzen Gruppe, das *Pyrazin*, konnte L. Wolff <sup>1)</sup> durch directe Synthese aus Acetalamin darstellen. Dasselbe wird durch starke Salzsäure bei gleichzeitiger Gegenwart eines Oxydationsmittels, am besten Quecksilberchlorid, unter vorübergehender Bildung von Amidoacetaldehyd nach folgender Gleichung in Pyrazin verwandelt:



Die Base wird zur Isolirung aus der mit Soda fast neutral gemachten Lösung mit Wasserdampf abgetrieben und zur Reinigung in die Quecksilberdoppelverbindung übergeführt. Ausbeute 18 bis 22 Proc. der Theorie. Sie bildet bei gewöhnlicher Temperatur lange, weisse Nadeln vom Schmelzp. 55°, Siedep. 115° bei 730 mm Druck. Die wässrige Lösung reagirt auf Lackmus neutral. Besonders charakterisirt ist sie durch ihre große Flüchtigkeit und ihre Sublimationsfähigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur, sowie durch ihren heliotrop- oder fenchelartigen Geruch. — Auch aus ihren Carbonsäuren <sup>2)</sup>, am besten der Dicarbonsäure, kann die Base durch Kohlensäureabspaltung dargestellt werden. Sie entsteht ferner, neben anderen basischen Producten, bei der Zinkstaubdestillation des Piperazins <sup>3)</sup>. — Pyrazin ist eine schwache, meist einsäurige Base, deren Salze mit Mineralsäuren stark sauer reagiren. *Hydrochlorat*, Nadelchen, schwer löslich in Alkohol, sublimirt bei 135°. Das *Goldsalz*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{HClAuCl}_3$ , Schmelzp. 245°, verliert beim Umkrystallisiren aus Wasser Salzsäure und liefert ein *Aurat* der Zusammensetzung  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{AuCl}_3$ , gelbe Blättchen vom Schmelzp. circa 200°. *Pikrat*, Schmelzp. 157°. Das normale Platinat zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie das Acetat. — Reduction mit Natrium und Alkohol verwandelt das Pyrazin glatt in Piperazin. Dd.

Das 3,5-*Dimethylpyrazin*, das früher von Treadwell und Steiger aus Isonitrosoaceton dargestellt war, wurde von C. Stöhr <sup>4)</sup> aus Glycerin und Ammoniaksalzen nach einem allgemein anwend-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1832. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 723, siehe auch unten. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 451. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 439.

baren Verfahren erhalten und eingehender untersucht. Wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt  $155^{\circ}$  (corr.) bei 760 mm Druck. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, flüchtig mit Wasserdämpfen. Die wässrige Lösung reagirt auf Lackmus alkalisch. Es ist eine einsäurige, ziemlich starke Base. Mit Platinchlorid in salzsaurer Lösung werden je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Platinate erhalten, welche beim Kochen mit Wasser sämmtlich in das *Platinsalz*,  $(C_6H_8N_2)_2PtCl_4$ , übergehen. Ganz ähnlich verhält sich auch das normale Goldsalz. — Dimethylpyrazin verbindet sich mit 1 Mol. Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einem *Jodmethylat*, Schmelzp.  $230^{\circ}$ , aus dem die Ammoniumbase nicht ohne Zersetzung abgeschieden werden kann. — Neben Dimethylpyrazin entsteht bei der oben genannten Condensation dessen höheres Homologe, das *2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin*, das durch fractionirte Destillation rein dargestellt werden kann und dem Dimethylpyrazin in seinen Eigenschaften außerordentlich ähnlich ist, Siedep.  $178$  bis  $179^{\circ}$  (corr.). Bei der Oxydation der Base mit der berechneten Menge Permanganat wird zunächst die Methylgruppe angegriffen und eine Monocarbonsäure erhalten, die durch Kohlensäureabspaltung 2,5-Dimethylpyrazin liefert. — Beide Basen werden durch Reduction mit Natrium und Alkohol in die entsprechenden Piperazine verwandelt, die ebenfalls von C. Stöhr<sup>1)</sup> eingehender untersucht wurden. Es sind, im Gegensatz zu den Pyrazinbasen, ziemlich starke, alkalisch reagirende, zweisäurige Basen, die in ihrem chemischen Verhalten besonders durch die Anwesenheit zweier reactionsfähiger Imidogruppen charakterisirt sind. — Das *2,5-Dimethylpiperazin* entsteht bei der Reduction in zwei stereoisomeren Formen. Die  $\alpha$ -Verbindung (fumaroides Form?) wird in weitaus überwiegender Menge gebildet, ihre Derivate schmelzen höher und sind meist schwerer löslich als die der  $\beta$ -Verbindung.  $\alpha$ -*Dimethylpiperazin*, Prismen oder Tafeln, Schmelzp.  $118^{\circ}$ , Siedep.  $162^{\circ}$  bei 746,5 mm Druck, schon bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich leicht flüchtig. Die *Dinitrosoverbindung* schmilzt, aus Wasser krystallisirt, bei  $172^{\circ}$ , Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure verwandelt sie in das entsprechende *Dihydrazin*, glänzende Prismen (aus Alkohol), vom Schmelzp.  $110$  bis  $111^{\circ}$ . Die *Dibenzoylverbindung* schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, bei  $225^{\circ}$ . —  $\beta$ -*Dimethylpiperazin*, bei der Reduction neben der  $\alpha$ -Verbindung entstehend, kann von dieser durch die größere Löslichkeit seines Hydrochlorats in

<sup>1)</sup> J. pr. Chem [2] 47, 439.

Alkohol getrennt werden. Blättchen vom Siedep. 161 bis 162°. Scheint leicht in die stabilere  $\alpha$ -Verbindung überzugehen. Das *Dinitrosamin* krystallisirt aus Alkohol in farnkrautartigen Blättern vom Schmelzp. 95 bis 96°, die *Dibenzoylverbindung* schmilzt krystallwasserfrei bei 151 bis 152°. Weinsaures Dimethylpyrazin ist unter dem Namen *Lycetol* als Harnsäure lösendes Mittel in den Handel gebracht worden. Das 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin, aus dem 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin durch Reduction erhalten, zeigt ein ganz ähnliches Verhalten wie die niedrigeren Homologen. Es krystallisirt auch aus Benzol in krystallwasserhaltigen Prismen, die bei ca. 62° schmelzen und wegen ihrer grossen Flüchtigkeit nicht völlig entwässert werden können. Siedep. 173 bis 174°. Das *Dinitrosamin* kommt aus Wasser in flachen Nadeln vom Schmelzp. 92°. *Dd.*

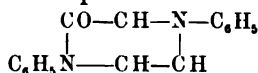
Die Reduction des Tetramethylpyrazins (aus  $\beta$ -Bromlävulin säure und Ammoniak) ist von L. Wolff<sup>1)</sup> gemeinschaftlich mit Franz Scholl<sup>2)</sup> eingehender untersucht worden. Es konnten hier drei verschiedene Hexahydroproducte, die sehr wahrscheinlich Stereoisomere darstellen, gefasst und in Form der Dinitrosoverbindungen getrennt werden. Aus diesen liessen sich die Basen durch Kochen mit starker Salzsäure wieder regeneriren. —  $\alpha$ -Tetramethylpyrazin krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in Nadeln vom Schmelzp. 84°, wasserfrei schmilzt es bei 46° und siedet bei 171°. *Dinitrosamin*, Schmelzp. 154°, *Dibenzoylverbindung*, Schmelzp. 245°.  $\beta$ -Tetramethylpyrazin, ein Oel vom Siedep. 176° (corr.), bildet mit Wasser kein festes Hydrat. *Dinitrosamin*, Schmelzp. 99°, *Dibenzoylverbindung*, Schmelzp. 173°. —  $\gamma$ -Tetramethylpyrazin konnte nur in Form des Dinitrosamins vom Schmelzp. 85 bis 88° in sehr geringer Menge isolirt werden. — Versuche zur Umlagerung der einen stereoisomeren Form in die andere führten nicht zum Ziele. Die genannten Pyrazinbasen lassen sich durch Oxydation mit Permanganat in Carbonsäuren verwandeln, und zwar kann man, wie C. Stöhr beim Dimethylpyrazin und Dimethyläthylpyrazin und L. Wolff beim Tetramethylpyrazin festgestellt hat, die Oxydation so leiten, dass eine oder mehrere Alkylgruppen der Oxydation anheimfallen. Die erhaltenen Carbonsäuren spalten leicht beim Destilliren für sich oder beim Erhitzen mit Eisessig unter Druck Kohlensäure ab und liefern Pyrazin resp. dessen Homologe. — *Pyrazinmonocarbonsäure* wurde von C. Stöhr bei der Oxydation des Dimethyläthylpyrazins erhalten, indem die primär gebildete Tricarbonsäure offenbar

<sup>1)</sup> Ber. 26, 721. — <sup>2)</sup> Vgl. auch dessen Inaug.-Diss., Jena 1893.

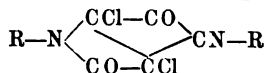
Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.

Kohlensäure verlor. Schwer löslich in Wasser, schmilzt bei 177°, sublimirt leicht und entsteht in Folge dessen auch bei langsamem Erhitzen der Dicarbonsäure. Sie bildet gut krystallisirte Salze, besonders charakteristisch ist das Kalksalz und das Silbersalz (L. Wolff). — *Pyrazin-2,5-dicarbonsäure*, aus dem Dimethylpyrazin durch Oxydation (C. Stöhr) oder aus dem Dikaliumsalz der Tetramethylcarbonsäure durch partielle Kohlensäureabspaltung (L. Wolff) erhalten, ist sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Sublimirt bei 282° unter Abgabe von Kohlensäure. — *Pyrazintricarbonsäure*, durch erschöpfende Oxydation des Dimethyläthylpyrazins dargestellt, ist leicht wasserlöslich und schmilzt bei 250 bis 251° unter Gasentwicklung und Zersetzung (C. Stöhr). — *Pyrazintetracarbonsäure*, aus dem Tetramethylpyrazin gewonnen, ist leicht löslich in heissem Wasser. Schmelzp. 204 bis 205°. Sie ist sehr stark sauer und hat grofse Neigung zur Bildung von schwer löslichen sauren Salzen, die sich zur Abscheidung und Reinigung der Säure besonders gut eignen (L. Wolff). — Die *2-Methylpyrazin-5-monocarbonsäure* wurde als erstes Oxydationsproduct des Dimethylpyrazins von C. Stöhr erhalten. Schmelzp. 200° unter Zersetzung, sublimirt bei langsamem Erhitzen sehr schön. Von ihren Salzen ist das *Silbersalz* charakteristisch. In analoger Weise lieferte das 2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin bei der Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat die *2,5-Dimethylpyrazin-3-carbonsäure*, die ebenfalls durch grofse Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Sie krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei 117° ohne Zersetzung. Von den Salzen ist das *Kupfersalz* besonders charakteristisch. Dd.

P. W. Abenius. Zur Kenntnifs der Piazinabkömmlinge <sup>1)</sup>. — Der Verfasser hat einen Körper



gefunden, der offenbar nicht identisch ist mit der Verbindung, welcher Bischoff diese Formel zuschreibt.  $\alpha$ - $\gamma$ -Diacidihydropiazine gehen durch Phosphorpentachlorid in Körper von der Formel



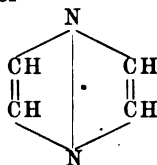
über, diese durch Jodwasserstoffsäure in  $\alpha$ - $\gamma$ -Diacipiazine, deren Diphenylverbindung über 300° schmilzt, während der Bischoff'sche

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. 47, 188—190.

Körper bei 234° schmilzt. Di-o-tolyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diacipiazin wird dargestellt aus dem Chlorkörper mit Jodwasserstoff und rohem Phosphor. Es sind kleine Nadeln vom Schmelzp. 231 bis 232°. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und wird durch Chromsäure und Eisessig in Di-o-tolyltetraacipiazin verwandelt, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 274°. Durch warme Alkalilösung wird es in Di-o-tolylloxamid, Oxal-o-toluidsäure u. s. w. zersetzt. Mit Chromsäure giebt es quantitativ Di-o-tolyl-parabansäure. Diphenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diacipiazin, gelbliche Blättchen, löst wenig in siedendem Benzol und Alkohol.

v. Lb.

C. Stöhr. Ueber Pyrazine. II.<sup>1)</sup> — Die *normalen Goldsalze der Pyrazine* gehen in derselben Weise wie die Platinsalze unter Verlust von Salzsäure in *Aurosätze* von hellerer Färbung über. Dieselben sind in heissem Wasser löslich und lassen sich daraus umkrystallisiren. Das *Aurosatz des Dimethylpyrazins*<sup>2)</sup>,  $C_6H_5N_2AuCl_3$ , entsteht aus dem normalen Goldsalz,  $C_6H_5N_2HClAuCl_3$ ,  $H_2O$ , schon beim Uebergießen mit Wasser, glatt beim Erwärmen; beim Erkalten krystallisiren lange, flache, kanariengelbe Nadeln, welche ungefähr den gleichen Schmelzpunkt zeigen, wie das normale Salz (153°). — Das *Aurosatz des Pyrazins*,  $C_4H_4N_2$ ,  $AuCl_3$ , entsteht in gleicher Weise aus dem normalen Goldsalz und krystallisirt in glänzenden, dünnen, breiten Nadeln, welche unscharf bei 202 bis 204° schmelzen, während das normale Goldsalz goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 254° bildet. Dieses Aurosatz hatte ohne Zweifel auch Wolff unter den Händen<sup>3)</sup>. — *Normales Platinsalz des Pyrazins* ist, wie das Goldsalz, nur in stark salzsaurem Lösung beständig und krystallisirt daraus in rothgelben, glänzenden Prismen. Wasser erzeugt schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen, das *Platinsalz* als lichtgelben, gelatinösen Niederschlag. Das *Pyrazin-pikrat* krystallisirt aus heissem Wasser in derben, glänzenden Prismen vom Schmelzp. 156°. — Am Schlusse der Abhandlung hebt der Verfasser hervor, dafs die von Wolff für das Pyrazin aufgestellte Formel

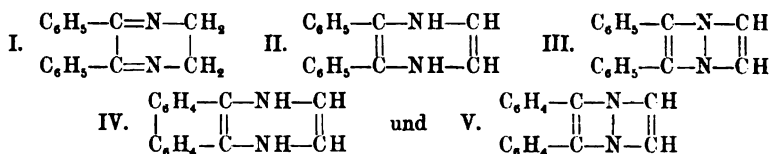


vor den anderen möglichen keinerlei Vorzüge bietet.

Tf.

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 18—23. — <sup>2)</sup> Vgl. daselbst 47, 459. — <sup>3)</sup> Ber. 21, 1481.

Arthur T. Mason. Piazine (Pyrazine) Derivates. II.<sup>1)</sup>. — Die Untersuchungen des Verfassers zusammen mit denen von Strache ergeben, daß aus Benzil und Aethylendiamin drei und aus Phenanthrenchinon und Aethylendiamin zwei Körper erhalten werden können, welche durch folgende typische Formeln dargestellt werden:



Die Formeln III. und V. entsprechen den eigentlichen *Piazinen*, während die anderen intermediäre, unbeständige Reactionsproducte sind, welche unter Wasserstoffverlust in Piazine übergehen. Die neuen Körper der Formel II. und IV. werden von den 5,6-Dihydropiazinen I. als 1,4-Dihydropiazine unterschieden. Sie entstehen direct aus Chinon und Diamin in alkoholischer Lösung und auch aus den 2,3-Dihydroderivaten durch Umlagerung, sie sind starke Basen und liefern als Imidoverbindungen Acetyl- und Benzoyl-derivate. Im Gegensatz zu den 5,6-Dihydrokörpern werden sie durch concentrirte Salzsäure nicht in die Componenten gespalten. — 2,3-Diphenyl-5-methylpiazin,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , entsteht bei der Destillation des von Strache (l. c.) aus  $\alpha$ -Propyldiamin und Benzil erhaltenen unbeständigen Productes unter gewöhnlichem Druck. Es geht zwischen 350 und 360° über und das Destillat erstarrt im Laufe einiger Tage theilweise krystallinisch. Es bildet, aus Aceton umkrystallisirt, ein weißes Krystallpulver vom Schmelzp. 86 bis 87°, ist leicht löslich in kaltem Aether, mäßig in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in Ligroin. Aus Alkohol krystallisiren schneeähnliche Flocken. Die Base bildet mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure goldgelbe Lösungen. Die letztere wird beim Erhitzen roth. Auch warme verdünnte Salzsäure löst die Base, die Lösung wird weder durch Wasser noch durch Platinchlorid gefällt. — Das *Pikrat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2, \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , in warmer alkoholischer Lösung bereitet, fällt nach vorsichtigem Wasserzusatz in gelben prismatischen Nadeln, ist in Aether, Benzol und Alkohol leicht, in Petroläther wenig löslich und schmilzt bei 137 bis 138°. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es und zersetzt sich theilweise. — 1,4-Dihydrophenanthrapiazin,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , wird, da es

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1284. 1. Abhandlung siehe JB. f. 1889, S. 1075 ff.

nicht wohl umkrystallisirt werden kann, aus ganz reinen Materialien bereitet. 5 g Phenanthrenchinon, 3 g Aethylendiamin und 50 ccm Alkohol werden durch Erwärmen zur Lösung gebracht, die tiefrothe Lösung rasch filtrirt und mit Wasser gefällt. Das Ganze erstarrt zu einem Brei sehr feiner Nadeln; diese werden sofort abgesaugt, mit 50 proc. Alkohol gewaschen und rasch auf Thon getrocknet. Die schwach gelbe, aus verfilzten langen Nadeln bestehende Substanz schmilzt frisch bereitet bei 97 bis 99°, bräunt sich aber schon bei 90° schwach. Der Luft ausgesetzt, färbt sie sich zuerst dunkler, der Schmelzpunkt sinkt auf 90°, dann wird die Färbung wieder heller und der Schmelzpunkt steigt allmählich bis 130°. Die frisch bereitete Substanz ist in kaltem Alkohol, Aether, Benzol leicht, noch leichter in Aceton, wenig in Petroläther löslich. Die gelbe alkoholische Lösung färbt sich bei Zusatz von Eisenchlorid roth, beim Erwärmen wird die Färbung grünlich und beim nachherigen Abkühlen krystallisirt Phenanthrapiazin in Nadeln vom Schmelzp. 180°. In kalter verdünnter wie concentrirter Salzsäure löst sich die Substanz nur theilweise, in warmer concentrirter Salzsäure vollständig, die dunkel gefärbte Lösung wird beim Erwärmen allmählich gelb und scheidet beim Wegkochen der Salzsäure Phenanthrapiazin ab. Auch die fast schwarze Lösung in Essiganhydrid wird beim Kochen entfärbt und scheidet beim Abkühlen das Piazin ab. Die Substanz ist also sehr unbeständig, aber sie wird durch Säuren nicht in ihre Componenten Phenanthrenchinon und Aethylendiamin zerlegt, so daß sie wohl mit Recht als Hydroderivat eines echten Piazins aufgefaßt wird. Das *Dihydrophenanthrapiazinchloroplatinat*,  $(C_{16}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$ , wurde in alkoholischer Lösung als röthlichbrauner Niederschlag gewonnen, der in Alkohol unlöslich, in verdünnter Salzsäure schwer löslich ist und beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. — *1,4-Dihydromethylisopropylphenanthrapiazin*,  $C_{20}H_{20}N_2$ , wurde in gleicher Weise aus Retenchinon und Aethylendiamin dargestellt und schied sich bei 12 stündigem Stehen der mit Wasser bis zur Trübung versetzten alkoholischen Lösung in langen, goldgelben Nadeln ab, welche durch Lösen in Aceton und Fällen mit Wasser umkrystallisirt wurden. Sie schmelzen bei 77 bis 79°, sind leicht löslich in kaltem Aether, Petroläther, Benzol und in warmem Alkohol, sehr leicht in Aceton. Die Substanz ist weit beständiger als das entsprechende Derivat des Phenanthrenchinons, mit dem es im Verhalten gegen Säuren und gegen Essiganhydrid übereinstimmt. — *Methylisopropylphenanthrapiazin*,  $C_{20}H_{18}N_2$ , entsteht durch Oxydation der vorher beschriebenen Verbindung, z. B. beim Kochen



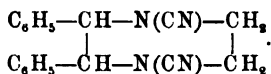
mit Essiganhydrid. Es wird am besten direct durch Oxydation der aus 5 g Retenchinon erhaltenen alkoholischen Lösung des Hydrokörpers mit 5 g wasserfreiem Eisenchlorid dargestellt. Auf Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung fällt eine Krystallmasse, welche aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und so in schwach gelben dünnen Nadeln vom Schmelzp. 110 bis 111° erhalten wird. Die Substanz ist in Benzol, Aether, Petroläther und in heissem Alkohol leicht, schwerer in kaltem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser. Sie ist schwächer basisch als das Phenanthropiazin, wird von concentrirter Salzsäure nicht, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Diese Lösung wird durch Wasser gefällt, beim Erhitzen wird eine Sulfosäure gebildet. — *1,4-Dihydrochrysopiazin*,  $C_{30}H_{14}N_2$ . 2 g Chrysochinon, 0,8 g Aethylendiamin und 50 ccm Alkohol werden am Rückflusskühler 30 Minuten gekocht, wobei sich direct ein stark gefärbtes Krystallpulver abscheidet, dessen Menge beim Abkühlen sich vermehrt. Es krystallisirte aus Acetonlösung bei Zusatz von Wasser langsam in braunrothen Krystallen vom Schmelzp. 132 bis 133°. Die Substanz ist in kaltem Aether und in heissem Alkohol oder Ligroin wenig, leichter in kochendem Alkohol löslich, leicht in kaltem Benzol und Aceton. Von verdünnter Salzsäure wird sie in eine schmutzigbraune, unlösliche Masse verwandelt. Die dunkle Lösung in concentrirter Salzsäure färbt sich spontan goldgelb. Concentrirte Schwefelsäure löst mit blauer, beim Erwärmen in Braun übergehender Farbe. — *Chrysopiazin*,  $C_{30}H_{12}N_2$ , wird am besten aus der rohen Dihydroverbindung durch Kochen mit alkoholischem Eisenchlorid erhalten, wobei es sich auflöst. Beim Abkühlen krystallisiren braune Prismen, welche aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Sie schmelzen bei 128 bis 129°, sind mäßig löslich in heissem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Aceton, sehr schwer in Ligroin. Von verdünnter Salzsäure werden sie nicht verändert, wohl aber von concentrirter gelöst, die goldgelbe Lösung liefert mit Platinchlorid einen undeutlich krystallinischen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure liefert eine violette, beim Kochen braun werdende Lösung. — Das aus Phenanthrenchinon und  $\alpha$ -Propylendiamin zu erwartende 1,4-Dihydropiazin zu gewinnen, ist bisher nicht gelungen. Dagegen erhielt Verfasser in der oben beschriebenen Weise aus Retenchinon und  $\alpha$ -Propylendiamin das *1,4-Dihydro-methylisopropylphenanthropiazin*,  $C_{21}H_{22}N_2$ , als gelbe Nadeln, welche bei 75 bis 80° sintern und bei 83 bis 85° schmelzen. Sie sind in Alkohol und Aether leicht, in Petroläther schwer löslich. Von

verdünnter Salzsäure werden sie tiefroth gefärbt, während die Flüssigkeit grünliche Färbung annimmt. Beim Kochen werden die Krystalle heller, ohne sich aufzulösen. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder Essiganhydrid geht die Substanz in *Methylisopropylphenanthropiazin*,  $C_{21}H_{20}N_2$ , über, welches am besten wieder mit Eisenchlorid dargestellt wird. Es bildet farblose, sehr feine verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 143 bis 144°, ist in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol und Ligroin schwer löslich und löst sich leicht in Aether und Benzol. Es wird von verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter gelb gefärbt. Wird die alkoholische Lösung des Körpers mit concentrirter Salzsäure und mit Platinchlorid versetzt, so fällt ein *Platinsalz* in feinen Nadeln, für das der Verfasser die Formel  $(C_{21}H_{20}N_2HCl)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$  aus dem Verlust, den die über Schwefelsäure getrocknete Substanz im Toluolbade erleidet und aus dem Platingehalt erschließt. Von warmer verdünnter Salzsäure, wie von kochendem Alkohol wird das Salz zersetzt. — *Chrysomethylpiazin*,  $C_{21}H_{14}N_2$ , aus Chrysochinon und  $\alpha$ -Propylen-diamin wurde durch Oxydation einer aus 2 g Chrysochinon und 0,7 g  $\alpha$ -Propylen-diamin durch Kochen mit 50 ccm Alkohol erhaltenen Lösung mit Eisenchlorid in der Siedehitze dargestellt und durch Behandeln der Benzollösung mit Thierkohle gereinigt. Aus dem stark eingeeengten Filtrat fällt Alkohol die Base in schwach grauen Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol ganz farblos wurden. Sie schmelzen bei 144 bis 146°, lösen sich leicht in Aether, Benzol und Aceton, wenig in heissem Alkohol. Gegen Salzsäure verhält sich die Substanz wie das Chrysopiazin, die Lösung in Vitriolöl ist purpurfarbig und wird beim Kochen rothbraun. Die Versuche, das Dihydrochrysomethylpiazin zu isoliren, sind nicht geglückt. *Tf.*

Arthur T. Mason u. L. A. Dryfoos. *Piazine Derivatives*<sup>1)</sup>.  
 III. — 1,4-Dihydro-2,3-diphenylpiazin konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden. Es wurde jedoch beobachtet, dafs, als zur Darstellung von 2,3-Diphenylpiazin das 5,6-Dihydroderivat unter vermindertem Druck zum Sieden erhitzt, die noch flüssige Masse in concentrirte Salzsäure gegossen und die salzsaure Lösung mit Wasser gefällt wurde, ein Theil der Substanz gelöst blieb und erst beim Neutralisiren der Säure als brauner Niederschlag ausfiel. Die Versuche, denselben zu reinigen, scheiterten an der Unbeständigkeit der Substanz, die äufserst leicht in das Piazin

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1293—1309; vgl. auch das vorhergehende Ref.

übergeht. Auch die Analyse eines aus der salzsauren Lösung mit Platinchlorid ausfallenden Niederschlages gab keine auf eine einfache Formel stimmende Zahlen. Dagegen gelang es, das Dibenzoyl- und das Diacetylderivat des 1,4-Dihydrokörpers zu gewinnen. *Dibenzoyl-1,4-dihydro-2,3-diphenylpiazin*,  $C_{30}H_{22}N_2O_2$ . Ein Gemenge von 5,6-Dihydrokörper mit 2 Mol. Benzoësäureanhydrid wurde unter 20 bis 30 mm Druck langsam zum Kochen erhitzt, nach dem Erkalten in heissem Alkohol gelöst und nach längerem Stehen die ausgeschiedene Krystalmasse mit Aether gekocht, um Benzoësäureanhydrid, Diphenylpiazin oder unverändertes Dihydroproduct zu entfernen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz der Körper bei 188 bis 189°. Er bildet Nadeln, die sich in heissem Alkohol leicht, wenig in heissem Benzol, gar nicht in Wasser und Aether auflösen. Von verdünnter Salzsäure wird er bei 100° nicht angegriffen, bei 150° im geschlossenen Rohre aber in Benzoësäure, Benzol und Aethylendiamin gespalten, welches letzteres als Platindoppelsalz analysirt wurde. — *Diacetyl-1,4-dihydro-2,3-diphenylpiazin*,  $C_{20}H_{18}N_2O_2$ . 10 g des 5,6-Dihydroproductes wurden unter 20 bis 30 mm Druck zum Kochen erhitzt, auf 100° abgekühlt und nun mit 10 g Essiganhydrid 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Das Product wurde mit Sodalösung erwärmt, um das Anhydrid zu zerstören, und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, dann mit Aether ausgezogen und nochmals aus Alkohol, endlich aus siedendem Aether krystallisirt. Es wurden farblose Prismen vom Schmelzp. 132 bis 133° erhalten, welche in Alkohol und siedendem Aether leicht, in Wasser, Benzol und Petroläther unlöslich sind. Mit Salzsäure auf 120° erhitzt, erleidet die Substanz dieselbe Spaltung, wie das Benzoylderivat. — Das 5,6-Dihydro-2,3-diphenylpiazin bildet ein *Blausäureadditionsproduct*,  $C_{19}H_{16}N_4$ , welches bei der Hydrolyse mit alkoholischem Kali weder eine Carbonsäure, noch ein Säureamid liefert, so dafs es die Cyangruppen sicher am Stickstoff enthält und folgender Formel entspricht:

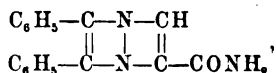


10 g des Dihydrokörpers, 6 g Cyankalium und 100 ccm Alkohol wurden am Rückflusskühler gekocht und 6 g Eisessig allmählich zutropfen gelassen. Bald schied sich ein fast farbloses Krystallpulver in fast theoretischer Ausbeute ab, welches, aus viel kochendem Alkohol umkrystallisirt, bei 203 bis 204° schmolz. Die Substanz ist wenig löslich in Aether, kaltem Benzol und heissem

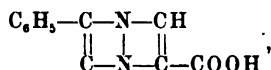
Alkohol, leichter in heißem Benzol, fast unlöslich in Alkohol. — *2,3-Diphenylpiazin* wurde nach einer neuen Methode gewonnen, nämlich durch fünfstündiges Kochen von 20 Thln. des 5,6-Dihydrokörpers mit 4 Thln. Aetzkali in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Dabei scheiden sich allmählich carminrothe Kryställchen von Tetraphenyldipiazin (s. unten) ab. Das Filtrat wird mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, wobei das Diphenylpiazin in einer Menge von 14 g gefällt wurde. Dasselbe wurde aus Aether in melsbaren Krystallen gewonnen: Monosymmetrisches System:  $\beta = 82^\circ 27'$ ;  $a:b:c = 2,5135:1:1,8443$ ; Formen:  $[001] \propto P$ ;  $[110] \propto P$ ;  $[\bar{1}01] + P \propto$ ;  $[310] \propto P \frac{1}{3}$ ;  $[112] - P$ ;  $[\bar{1}12] + P$ ; zuweilen  $[\bar{5}56] - \frac{1}{6} P$ . — Das 2,3-Diphenylpiazin wird von verdünnter Salpetersäure schon bei  $100^\circ$  langsam unter Bildung von Benzol zersetzt. Sein Molekulargewicht wurde nach der Gefriermethode in Eisessig zu 230 resp. 232 (Theorie 232) gefunden. — *Tetraphenyldipiazin*. Das oben erwähnte carminrothe Pulver wird beim Auskochen mit Benzol heller und aus der schwach gelben Lösung scheiden sich farblose Nadeln vom Schmelzpt.  $271^\circ$  und der Zusammensetzung  $C_8H_4(C_6H_5)_4$  ab. Der Körper ist in Alkohol und Aether unlöslich, wenig löslich in Benzol, leichter in Toluol, Xylol und Cumol. Verfasser meint, daß er in verschiedenen gefärbten Modificationen auftrete, welche alle beim Behandeln mit Benzol farblos werden. Der Körper wird von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen, von kalter concentrirter Schwefelsäure wird er mit rother Farbe gelöst und beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausgefällt. Er ist bei hoher Temperatur theilweise unzersetzt destillirbar. Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab 328, 353 und 358 (Theorie 460). — *5,6-Dihydro-2,3-dimethoxyphenylpiazin*,  $C_{13}H_{18}N_2O_2$ , wurde aus Anisil und Aethylendiamin erhalten. Das Anisyl war nach der Stierlin'schen Modification der Boesler'schen Methode<sup>1)</sup> dargestellt, das Anisoin jedoch nur in Ausbeuten von 10 bis 35 Proc erhalten, während Boesler die Ausbeute zu 60 Proc. angiebt. — Die Umsetzung von Anisyl und Aethylendiamin verläuft langsam bei gewöhnlicher Temperatur, in kochender alkoholischer Lösung in etwa 20 Stunden, bei  $150^\circ$  im geschlossenen Rohre genügen drei Stunden. Sie wurde durch vier- bis fünftägiges Stehen der alkoholischen Lösung bei  $40$  bis  $50^\circ$  durchgeführt und die gelbe Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es erscheinen gelbe

<sup>1)</sup> Ber. 14, 323; 22, 376.

Prismen vom Schmelzp. 126 bis 127°: Sie sind in Aether, Benzol und Chloroform mäßig, in Alkohol leicht löslich, lösen sich wenig in Petroläther, gar nicht in Wasser. Verdünnte Salzsäure löst mit rother Farbe, beim Stehen wird die Färbung heller und es scheidet sich Anisil vom Schmelzp. 132° ab, während in der sauren Lösung Aethylendiamin nachgewiesen werden kann. Beim langsamen Verdampfen einer alkoholischen Lösung des 5,6-Dihydrokörpers entstehen meßbare Krystalle: System wahrscheinlich monosymmetrisch, Formen:  $[101] - P\infty$ ;  $[110] \infty P$ ;  $[011] P\infty$ . — Wird das 5,6-Dihydro-2,3-dimethoxypiazin über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es unter theilweiser Verkohlung in 1,4-Dihydroverbindung und in 2,3-Dimethoxyphenylpiazin über. Ersteres wurde nur als *Dibenzoyl-1,4-dihydrodimethoxyphenylpiazin*,  $C_{32}H_{26}N_2O_4$ , nachgewiesen. Das 5,6-Dihydroderivat wurde mit Benzoësäureanhydrid im geschlossenen Rohre drei Stunden auf 160 bis 180° erhitzt und die Masse nach Entfernung des Benzoësäureanhydrids mittelst Sodalösung zweimal aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt, endlich aus Alkohol umkrystallisirt. Es werden kleine weiße Nadeln vom Schmelzp. 182 bis 183° erhalten, welche in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Petroläther und Wasser unlöslich sind. 2,3-Dimethoxyphenylpiazin,  $C_{18}H_{16}N_2O_2$ , entsteht beim dreistündigen Kochen des 5,6-Dihydrokörpers mit demselben Gewicht Aetzkali in alkoholischer Lösung. Es fällt ein braunes Pulver in geringen Mengen aus, das Filtrat liefert mit Wasser eine gelbe Krystallmasse, welche aus Aether in langen Prismen vom Schmelzp. 134° anschießt. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Petroläther, nicht in Wasser. In warmer verdünnter Salzsäure lösen sie sich, werden aber durch Wasser wieder gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Anisil. Concentrirte Schwefelsäure löst mit rother Farbe. — *Tetramethoxyphenyldipiazin* ist wohl das eben erwähnte braune Pulver. Es krystallisirt aus Benzol in kleinen, gelben, bei 254° schmelzenden Prismen, welche in Alkohol und Aether unlöslich, sich schwer in kochendem Benzol, leichter in Toluol und Xylol auflösen. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst mit olivgrüner Farbe, Wasser fällt daraus das unveränderte Product. Beim Erhitzen wird die olivgrüne Lösung rothbraun und wird dann durch Wasser nicht mehr gefällt. — 2,3-Diphenylpiazincarbonsäureamid:

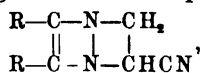


entsteht aus dem 5,6-Dihydro-3,5-diphenylpiazin, wenn es mit der gleichen Menge Cyankalium und der 15 fachen Menge 80 proc. Alkohol eine Stunde zum Kochen erhitzt, filtrirt, das Filtrat in das vierfache Volumen Wasser gegossen, der allmählich entstehende halbfeste Niederschlag auf Thon ausgebreitet und nach dem Festwerden einige Stunden mit Alkohol gekocht wird. Es scheidet sich aus der eingeengten alkoholischen Lösung beim Erkalten ab und wird zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt oder aber besser in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid gekocht und wieder mit Wasser gefällt. Es bildet, aus Alkohol krystallisirt, fast farblose Nadeln vom Schmelzp. 197 bis 198°, ist leicht löslich in Aether, Benzol und heissem Alkohol, schwer in heissem Wasser. Bei der Verseifung mit Alkalien oder Säuren entsteht 2,3-Diphenylpiazincarbonsäure:



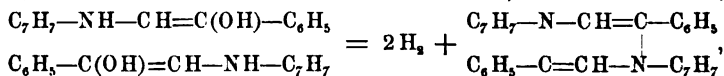
welche am besten mit alkoholischem Kali dargestellt wird, wobei das Kaliumsalz zum Theil direct auskrystallisirt. Aus seiner wässerigen Lösung wird durch Mineralsäuren die freie Säure als weisses Krystallpulver gefällt, welches aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 175 bis 176° krystallisirt. Die Säure ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet sie Kohlensäure ab und liefert 2,3-Diphenylpiazin vom Schmelzp. 119°. Die Lösung des Ammonsalzes der Säure liefert mit Bleiacetat einen amorphen, weissen, in verdünnter Essigsäure löslichen Niederschlag, auch mit Mercurichlorid einen amorphen, weissen, mit Kobaltnitrat einen blafsrothen, mit Kupfersulfat einen blaugrünen, beim Kochen krystallinisch werdenden Niederschlag. Das *Silbersalz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{CO}_2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$ , krystallisirt aus der Lösung in Ammoniak beim Stehen über Schwefelsäure in federförmigen, gefärbten Krystallen und enthält lufttrocken 1 Mol. Wasser, das bei 150° nur theilweise entweicht. Das *Kaliumsalz*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{CO}_2\text{K}$ , ist in heissem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in langen, dünnen, seideglänzenden, weissen Nadeln. Der *Methylester*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\cdot\text{COOCH}_3$ , aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dargestellt, krystallisirt in Prismen vom Schmelzp. 115 bis 116°, ist leicht löslich in warmem Alkohol und Aether und in Benzol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Mit alkoholischem Ammoniak bei 100° liefert er wieder das Amid vom Schmelzp. 197 bis 198°. Der Aethylester,  $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,

krystallisirt weniger gut, schmilzt bei 91 bis 92° und zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. — 2,3-Dimethoxyphenylpiazincarbonsäureamid,  $C_{19}H_{17}N_3O_3$ , wurde in derselben Weise erhalten, wie die nichtmethylyrte Verbindung. Es krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 240 bis 241°, ist leicht in Aether löslich, wenig in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Durch Verseifung liefert es 2,3-Dimethoxyphenylpiazincarbonsäure,  $C_{19}H_{16}N_2O_4$ , welche aus der wässerigen Lösung ihres Kalisalzes durch Mineralsäuren als schwach gelbes Krystallpulver gefällt wird, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 224 bis 225° erhalten wird. Dieselben lösen sich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol, gar nicht in Wasser. Die Lösung des Ammoniaksalzes verhält sich gegen Bleiacetat und Mercurichlorid wie die nichtmethylyrte Verbindung und liefert mit Kobaltnitrat einen schmutziggrauen, mit Kupfersulfat einen gelbgrünen Niederschlag, beide in heissem Wasser löslich. Das Silbersalz,  $C_{19}H_{15}N_2O_4 \cdot COOAg$ , fällt als amorpher, hellgelber, in Ammoniak leicht, in Wasser nicht löslicher Niederschlag ohne Krystallwasser. — Verfasser nimmt an, dass der Bildung der beschriebenen Säureamide aus den 5,6-Dihydroverbindungen die intermediäre Bildung von Additionsproducten der Form



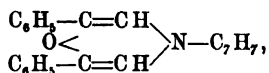
vorhergehe, welche in cyankalischer, also alkalischer Lösung, analog den Dihydroderivaten selbst, Wasserstoff verlieren. *Tf.*

Arthur T. Mason and Goodlatte R. Winter. Syntheses of Piazine Derivates. Interaction of Benzylamine and Phenacyl Bromide<sup>1)</sup>. — Bei der Einwirkung von Phenacylbromid und Benzylamin, selbst in molekularen Mengen, bilden sich neben einander die bromwasserstoffsäuren Salze von *Monophenacyl-* und *Diphenacylbenzylamin*,  $C_6H_5-CO-CH_2-NH-CH_2-C_6H_5$  und  $(C_6H_5-CO-CH_2)_2N-CH_2-C_6H_5$ . Beim Versuch, aus diesen Salzen die freien Basen darzustellen, tritt theilweise Condensation unter Abspaltung von Wasser ein. Aus der Monophenacylverbindung bildet sich durch Condensation zweier Moleküle 1,4-Dibenzyl-2,5-diphenyl-dihydropiazin nach folgender Formel<sup>2)</sup>:

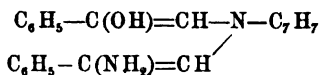


<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1355—1375. — <sup>2)</sup> Der Uebersichtlichkeit zu Liebe gebrauchen die Verfasser die Enolformel des Phenacyls.

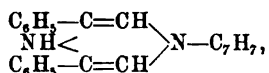
während die Diphenacylverbindung für sich wahrscheinlich das Oxazin:



mit alkoholischem Ammoniak aber das Amid



bildet, welches letzteres bei 100° unter Wasserabspaltung in



*2,6-Diphenyl-4-benzyl-dihydropiazin*, übergeht. Das 1,4-Dibenzyl-2,5-diphenylpiazin spaltet beim Erhitzen zum Sieden Toluol ab und liefert *2,5-Diphenylpiazin*, wie es auch aus Esoamidoacetophenon<sup>1)</sup> gewonnen wird. Dieselbe Reaction führt vom 2,6-Diphenyl-4-benzyl-dihydropiazin zum *2,6-Diphenylpiazin*. Analog wie Ammoniak wirken Anilin und Benzylamin auf Diphenacylbenzylamin ein, ersteres liefert *1,2,6-Triphenyl-4-benzyl-dihydropiazin*-letzteres *1,4-Dibenzyl-2,6-diphenyl-dihydropiazin*. Die letztgenannte Verbindung spaltet beim Erhitzen für sich eine Benzylgruppe als Toluol ab und liefert unter Wanderung der zweiten Benzylgruppe vom Stickstoff zum Kohlenstoff *2,6-Diphenyl-3-benzylpiazin*. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure dagegen entsteht *2,6-Diphenyl-3,5-dibenzylpiazin* unter Verlust von Wasserstoff und Wanderung beider Benzylgruppen, beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure und Eisenchlorid endlich wird Benzylchlorid abgespalten und *2,6-Diphenyl-4-benzyl-dihydropiazin* gebildet. — Zur *Bereitung der Phenacylbenzylamine* werden 53 g Benzylamin und 100 g Phenacylbromid in alkoholischer Lösung (zusammen 400 ccm Alkohol) gemischt, das nach längerem Stehen fast völlig abgeschiedene Bromhydrat des Diphenacylbenzylamins abfiltrirt und mit Alkohol, dann mit lauwarmem Wasser, endlich wieder mit Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet. Die braune Mutterlauge wird stark eingedampft und scheidet dann beim Abkühlen die bromwasserstoffsäuren Salze des Monophenacylbenzylamins und des Benzylamins selbst ab. Sie werden abgesaugt, mit Benzol und Petroläther gewaschen, auf Thon getrocknet und aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei scheidet sich das

<sup>1)</sup> Braun und Meyer's Diphenylaldin, JB. f. 1888, S. 1225 ff.



bromwasserstoffsäure Monophenacylbenzylamin in langen, weissen Nadeln ab, während das Benzylaminhydrobromat beim Verdampfen der Mutterlauge zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Benzol zurückbleibt. Es wurden erhalten: 51 g Diphenacyl-, 25 g Monophenacylderivat und 24 g Benzylaminbromhydrat. — Aus dem *Monophenacylbenzylaminbromhydrat*,  $C_{15}H_{15}NO \cdot HBr$ , welches aus Wasser in langen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 201 bis 203° krystallisirt, wurde durch mehrmaliges Abdampfen mit concentrirter Salzsäure das *Chlorhydrat*,  $C_{15}H_{15}NO \cdot HCl$ , gewonnen, das aus Wasser und Alkohol in Tafeln vom Schmelzp. 215° krystallisirt und gleich dem Hydrobromat in Wasser oder Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich ist. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{15}H_{15}NO)_2 H_2PtCl_6$ , ist in heissem Alkohol und Wasser mäsig löslich und bildet kleine, orangefarbene Krystalle. — Das *Sulfat*,  $C_{15}H_{15}NO \cdot H_2SO_4$ , aus dem Hydrobromat mit concentrirter Schwefelsäure bereitet, krystallisirt in glänzenden Prismen und ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslich. — Das *Pikrat*,  $C_{15}H_{15}NO \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , krystallisirt, wenn das Hydrobromat mit alkoholischer Pikrinsäure gekocht wird, beim Erkalten der Lösung in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 151 bis 152°. Es löst sich sehr leicht in heissem Alkohol, wenig in Benzol und Toluol, nicht in Aether oder Petroläther. — Wird das Hydrobromat mit Alkohol übergossen und Sodalösung zugefügt, so löst es sich unter Gelbfärbung auf. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel ab, das zum grössten Theil in Salzsäure löslich ist. Wird es in ätherischer Lösung mit fester Soda getrocknet und der Aether abdestillirt, so bleibt ein dickes, durchsichtiges, röthlichbraunes Oel von eigenthümlichem süßem Geruch, welches sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber nur wenig in kochender verdünnter Salzsäure löst und dabei eine halb feste Masse zurückläßt, welche *1,4-Dibenzyl-2,5-diphenyldihydropiazin*,  $C_{30}H_{26}N_2$ , enthält. Dieses wird besser dargestellt durch dreiviertelstündiges Erwärmen des Monophenacylbenzylaminhydrobromats mit concentrirter Sodalösung auf dem Wasserbade. Das gebildete rothbraune Oel wird mit heissem Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Beim Stehen der erkalteten Lösung erscheinen hellgelbe Krystalle in sehr geringer Ausbeute (3 g aus 25 g Hydrobromat). Sie schmelzen bei 163°, sind in Aether, Benzol und Toluol leicht, mäsig löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther. Sie lösen sich nicht in concentrirter Salzsäure, wohl aber mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Die Molekulargewichtsbestimmung in

Phenollösung ergab 402 resp. 415 (Theorie 414). — *2,5-Diphenylpiazin*,  $C_{16}H_{12}N_2$ , entsteht aus der vorgenannten Verbindung bei vorsichtigem Erhitzen über freier Flamme. Wenig über dem Schmelzpunkt findet lebhaftes Aufkochen statt, die intensiv gelbe Färbung geht in eine hellbraune über und es destillirt etwas Oel von den Eigenschaften des Toluols. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch und liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, röthliche Tafeln vom Schmelzp. 192 bis 193°<sup>1)</sup>. Die Ausbeute von diesem Product betrug 0,6 g aus 3 g Ausgangsmaterial, von Toluol wurden 0,14 g erhalten. Die Verbindung zeigt ganz das Verhalten des Productes von Braun und Meyer. — Das *Diphenacylbenzylaminhydrobromat*,  $C_{23}H_{21}NO_2$ , HBr, krystallisirt aus heissem Alkohol, in dem es wenig löslich ist, in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzp. 196 bis 197° und wird bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt. Das *Hydrochlorat*,  $C_{23}H_{21}NO_2$ , HCl, durch wiederholtes Abdampfen des Hydrobromats mit concentrirter Salzsäure gewonnen, ist leicht löslich in heissem Alkohol und bildet bei 189 bis 190° schmelzende Nadeln. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{23}H_{21}NO_2)_2H_2PtCl_6$ , in alkoholischer Lösung bereitet, scheidet sich in grossen, glänzenden, in Alkohol, Wasser und wässeriger Salzsäure unlöslichen, in alkoholischer Salzsäure schwer löslichen Tafeln aus. — Wird das Hydrobromat in der beim Monophenacylderivat beschriebenen Weise auf die freie Base verarbeitet, so wird ein in verdünnter Salzsäure nicht mehr lösliches Oel erhalten, welches wahrscheinlich ein Oxazin enthält. — *Einwirkung von Ammoniak auf Diphenacylbenzylammoniumbromid*. 10 g des Bromids werden mit eiskaltem 15 proc. alkoholischem Ammoniak geschüttelt, wobei zunächst Lösung eintritt, aber bald das Reactionsproduct in schwach gelben Tafeln sich abzuscheiden beginnt. Nach 12 Stunden wird filtrirt. Die Analyse des in nahezu theoretischer Ausbeute erhaltenen, nicht ohne grosse Verluste umkrystallisirbaren Productes ergab die Formel  $C_{23}H_{22}N_2O$ . Die Substanz färbt sich schon bei 65° dunkel, sintert bei 70° und ist bei 80° völlig geschmolzen. Sie ist wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem, sowie in Aether, Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser. Bei längerem Aufbewahren wird die Substanz halbflüssig unter Bildung von 4-Benzyl-2,6-diphenyldihydropiazin. Das *Chloroplatinat* des Körpers,  $(C_{23}H_{22}N_2O)_2PtCl_6 + 3H_2O$ , fällt als tief violetter, amorpher Niederschlag, welcher bei 110° gelb wird,

<sup>1)</sup> Braun und Meyer (l. c.) geben 194° an.

indem er in das Chloroplatinat jenes Hydripiazins übergeht. — *4-Benzyl-2,6-diphenyldihydropiazin* wird am besten durch allmähliches Erhitzen der eben beschriebenen Verbindung auf 150° dargestellt und so als halb feste, hellrothe Masse erhalten, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroläther und heissem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Es gelang weder die Base, noch die Benzoyl- oder Acetylverbindung in analysirbare Form zu bringen. Dagegen krystallisirt das *Hydrochlorat*,  $C_{23}H_{20}N_2 \cdot HCl + 3H_2O$ , in schwach gelben Nadeln, wenn die halb feste Base in verdünnter Salzsäure gelöst und die rothe Lösung auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt wird, wobei sie hellgelb wird. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol und heisser verdünnter Salzsäure und schmilzt bei 193°. — Das *Chloroplatinat*,  $(C_{23}H_{20}N_2)_2H_2PtCl_6$ , fällt aus heisser wässriger Lösung des Hydrochlorats bei Zusatz von Platinchlorid sofort als orangegelbes Krystallpulver. *2,6-Diphenylpiazin*,  $C_{16}H_{12}N_2$ , wird entweder durch höheres Erhitzen der bei 150° erhaltenen Benzyl dihydroverbindung selbst, oder aber des Hydrochlorats gewonnen. Im ersteren Falle entweicht unter Aufkochen Toluol, im letzteren Falle bildet sich bei 190 bis 200° Benzylchlorid. Der Rückstand wird nach dem Erkalten aus Alkohol krystallisirt und daraus in weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpt. 88 bis 89° erhalten, welche sich in Wasser nicht, mässig leicht in kaltem Alkohol und Petroläther, sehr leicht in Aether, Benzol und Toluol auflösen. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure schmilzt der Körper, ohne sich zu lösen, auf Zusatz von concentrirter Säure bildet sich festes Chlorhydrat. Vitriolöl löst mit gelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt unveränderte Substanz aus. Das Molekulargewicht in Phenollösung fand sich zu 222 (Theorie 232). Mit dieser Substanz sind alle drei der Theorie nach mögliche Diphenylpiazine bekannt. Die 2,3-Verbindung ist früher<sup>1)</sup> aus Aethylendiamin und Benzil dargestellt worden, die 2,5-Verbindung siehe oben. — Das *Chloroplatinat* der Base  $(C_{16}H_{12}N_2)_2H_2PtCl_6$  scheidet sich, in alkoholischer Lösung bereitet, rasch in goldgelben Schuppen aus, welche in Wasser und Salzsäure unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind. — *1,4-Dibenzyl-2,6-diphenyl-dihydropiazin*,  $C_{30}H_{26}N_2$ . Werden 36 g Diphenacylbenzylammonbromid und 18 g Benzylamin auf 120 bis 130° erwärmt, so löst sich das Salz allmählich zu einer orangeröthen Flüssigkeit und es entweicht Wasserdampf. Nach dem Abkühlen wird die halb feste Masse mit Aether aufgenommen, wobei Benzyl-

<sup>1)</sup> JB. f. 1889, S. 1075.

ammonbromid zurückbleibt. Die concentrirte Aetherlösung, mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Alkohol versetzt, scheidet beim Stehen eine intensiv gelbe Krystallmasse ab, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, hellgelbe, halbdurchsichtige Würfel vom Schmelzp.  $86^{\circ}$  bildet, die sich sehr leicht in Aether, Benzol und Toluol, mäßig leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol und in Petroläther, gar nicht in Wasser lösen. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, liefert die Substanz eine carminrothe Färbung, welche durch Alkohol intensiver, durch Wasser aber in Gelb verwandelt wird. Warmes Vitriolöl löst mit gelber Farbe. Das *Chloroplatinat*,  $(C_{30}H_{26}N_2)_2H_2PtCl_6 + 5H_2O$ , wird in alkoholischer Lösung als amorpher, rothbrauner Niederschlag erhalten, der sich in salzsäurehaltigem Alkohol, nicht aber in Wasser auflöst. — *3,5-Dibenzyl-2,6-diphenylpiazin*,  $C_{30}H_{24}N_2$ , wird aus 1,4-Dibenzyl-2,6-diphenyldihydropiazin durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf  $170^{\circ}$  erhalten. Beim Oeffnen entweicht ein farbloses, mit gelblicher Flamme brennendes Gas, während eine braune, dickflüssige Masse zurückbleibt, die beim Verreiben mit Alkohol krystallisirt. Aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper fast farblose Tafeln vom Schmelzp. 146 bis  $147^{\circ}$ . Er ist unlöslich in Wasser und Petroläther, wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Toluol. Von Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid wird er nicht angegriffen. Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenollösung ergab 393 resp. 374 (Theorie 412). Die Entstehung des Körpers unter Wanderung der Benzylgruppe vom Stickstoff an den Kohlenstoff erinnert an die Bildung von Toluidin und Xylidin aus Monomethyl- und Dimethylanilinhydrochlorat bei  $300^{\circ}$ . — *5-Benzyl-2,6-diphenylpiazin*,  $C_{23}H_{18}N_2$ , entsteht beim raschen Erhitzen von 1,4-Dibenzyl-diphenyl-dihydropiazin, bei  $260$  bis  $270^{\circ}$  bleibt das Thermometer einige Zeit stehen und es tritt lebhafte Toluolbildung ein. Dann steigt die Temperatur wieder und bei  $330^{\circ}$  ändert sich die Farbe in Hellbraun. Die nunmehr erkaltete Masse erstarrt beim Verreiben mit dem Glasstabe, sie liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol ein weißes Krystallpulver vom Schmelzp.  $95^{\circ}$ . Die Ausbeuten wechselten sehr stark. Bei einem Versuch wurden aus 4 g Hydroverbindung 3 g Piazin erhalten. Dasselbe zeigt ungefähr die Löslichkeitsverhältnisse des 2,6-Diphenylpiazins. Der Siedepunkt liegt über  $400^{\circ}$ . Das Molekulargewicht in Phenollösung fand sich zu 303 resp. 291 (Theorie 322). Gegen concentrirte Salzsäure von  $170^{\circ}$ , sowie gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid ist die Substanz indifferent. — *4-Benzyl-*

*2,6-diphenyl-dihydropiazin-chlorhydrat*,  $C_{21}H_{20}N_2 \cdot HCl$  <sup>1)</sup>, wurde aus dem 1,4-Dibenzyl-2,6-diphenyl-dihydropiazin durch die Einwirkung von Eisenchlorid in alkoholisch salzsaurer Lösung bei halbstündigem Kochen unter Abspaltung von Benzylchlorid erhalten, welches beim Abdampfen der rothen Lösung am Geruch erkennbar ist. Der schwarze krystallinische Rückstand wurde mit Alkohol und etwas Salzsäure aufgenommen, mit heissem Wasser versetzt, Wasserdampf zur völligen Entfernung des Benzoylchlorids durchgetrieben und filtrirt. Aus dem röthlich gefärbten Filtrat fällt beim Stehen das Hydrochlorat des Reactionsproductes in braunen Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser hellgelb werden. Ausbeute 4,5 g aus 5 g Ausgangsmaterial. — *4-Benzyl-1,2,6-Triphenyl-dihydropiazin*,  $C_{29}H_{24}N_2$ . Diphenacylbenzylammonbromid wird mit 2 Mol. Anilin auf 180° erhitzt und die erkaltete Masse mit kaltem, dann heissem Wasser ausgezogen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol, dann aus Alkohol wurden aus dem Rückstande gelblichweifse Tafeln vom Schmelzp. 184 bis 185° in geringer Ausbeute erhalten, welche in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Petroläther leicht, noch leichter in Aether, Benzol und Toluol löslich sind. Sie lösen sich in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure mit gelber Farbe. *Tf.*

Karl Bülow. Ueber die Einwirkung von Säureamiden auf Benzaldehyd <sup>2)</sup>. — Bei der Einwirkung von Säureamiden auf Benzaldehyd entstehen, je nach dem Grade der Einwirkung, verschiedene Körper. Erhitzt man Benzaldehyd mit Formamid längere Zeit auf dem Wasserbade, so erhält man ein in Alkohol und Wasser lösliches, in Aether unlösliches Reactionsproduct, das *Benzylidenformamid*, weifse Nadeln vom Schmelzp. 149 bis 150°. Kocht man dagegen das Reaktionsgemisch am Rückflufs, so erhält man einerseits im Aether lösliche Nadeln vom Schmelzp. 246 bis 247°, die aus *Tetraphenylpyrazin* bestehen, andererseits ein in Aether unlösliches weifses Pulver, das Hauptproduct. Dasselbe schmilzt oberhalb 300° und ist ein sehr unlöslicher Körper. Es ist jedoch nicht einheitlich, konnte aber nicht weiter zerlegt werden. Ganz analog reagirt Acetamid; bei weniger starker Einwirkung entsteht das schon bekannte Diamid, bei weiterer dagegen das Pyrazinderivat und ein ähnlicher, oberhalb 360° schmelzender, unlöslicher, weifser Körper. Analoge Reactionsproducte liefert Benzamid; das Pyrazinderivat entsteht hierbei in nur sehr geringer Menge, eine Thatsache übrigens, die

<sup>1)</sup> Siehe oben. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 1972—1974.

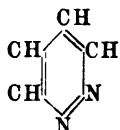
nicht gerade für die Annahme des Verfassers spricht, daß die Entstehung des Tetraphenylpyrazins auf intermediärer Bildung von Benzamid beruht. Ldt.

L. Garzino<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über das *Triphenylpiperazin*. Das schon früher von ihm<sup>2)</sup> beschriebene *Triphenyltetrahydropyrazin*,  $C_6H_5N[-CH_2-CH_2-, -CH=C(C_6H_5)-]NC_6H_5$ , welches sich bei der Condensation von Phenacylbromid (1 Mol.) mit Aethylendiphenyldiamin (1 Mol.) bildet, wurde jetzt von ihm in besserer Ausbeute erhalten. Das Aethylendiphenyldiamin wurde in der Weise gewonnen, daß Aethylenbromid (1 Mol.) mit Anilin (8 Mol.) eine Viertelstunde im Wasserbade erwärmt, nach Zusatz von Wasser zum Reactionsproduct das unangegriffene Aethylenbromid durch Destillation mit Wasserdampf entfernt, und das schließlichsich ausscheidende Aethylendiphenyldiamin durch Umkrystallisiren aus 80 proc. Alkohol gereinigt wurde. So erhalten, schmilzt es bei 64 bis 65°. Das *Triphenyltetrahydropyrazin* nun wurde durch Erhitzen von Aethylendiphenyldiamin (35 g) mit Phenacylbromid (21 g) und wasserfreiem Natriumacetat (17 g) in kleinen, farblosen, bei 130 bis 131° schmelzenden, in Alkohol wenig, in Benzol leicht, in Aether sehr leicht löslichen Schüppchen gewonnen. Die Krystalle gehören nach Messungen von Artini Eltore dem trimetrischen Systeme an. Das Axenverhältniß ist  $a : b : c = 0,7657 : 1 : 1,8624$ . Beobachtete Formen sind: {001}, {110}, {101}, {011}, {021}, {221}; gemessene Winkel: {001} : {011} = 61° 46'; {001} : {101} = 67° 39'. Die Krystalle sind immer prismatisch, nach {100} verlängert. Die Spaltung ist vollkommen nach {001}. Die Ebene der optischen Axen liegt in {100}. Die Krystalle zeigen starke Doppelbrechung. Das *Triphenyltetrahydropyrazin* ist eine ziemlich schwache Base, es ist sehr beständig und reducirt Gold- und Quecksilberchlorid; mit Eisenchlorid giebt es eine vorübergehende grüne Färbung. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure giebt es Acetophenon und Aethylendiphenyldiamin, dagegen bei der Reduction mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung *Triphenylhexahydropyrazin* (*Triphenylpiperazin*),  $C_6H_5N[-CH_2-CH_2-, -CH_2-CH(C_6H_5)-]NC_6H_5$ . Dieses krystallisirt in kleinen, in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln leicht, in Wasser nicht löslichen, bei 101 bis 102° schmelzenden Nadelchen. Seine Lösungen in Benzol, Aether und Petroläther zeigen blaue Fluorescenz. Es löst sich in verdünnten Mineralsäuren und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder

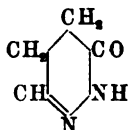
<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 9. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 924.

ausgefällt. Seine salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen hellgelben, mit Goldchlorid einen orangegelben, mit Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag. In alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure behandelt, liefert es ein Pikrat in kleinen, harten, gelben, bei 173 bis 175° schmelzenden Krystallen. Das *Chloroplatinat des Triphenylpiperazins*,  $C_{27}H_{22}N_4 \cdot H_2PtCl_6$ , krystallisirt in äußerst kleinen, gelbbraunen, gegen 220° sich zersetzenden, in Alkohol löslichen, in Wasser und Aether unlöslichen Nadelchen. Brom giebt mit Triphenylpiperazin ein Monobromderivat, aber kein Dibromadditionsproduct. Das Triphenylpiperazin besitzt stärkere basische, aber keine reducirende Eigenschaften wie das Triphenyltetrahydropyrazin. Wt.

Anhang: Pyridazingruppe. Als Abkömmlinge des sechsgliedrigen Pyridazinringes können in gewissem Sinne die Verbindungen angesehen werden, die R. von Rothenburg<sup>1)</sup> durch Condensation von Hydrazinhydrat mit Succinylo-ameisenester erhielt:



Pyridazin



Pyridazon.

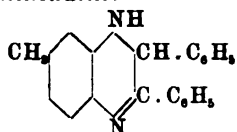
Die beiden Componenten vereinigen sich mit einander in alkoholischer Lösung unter Austritt von Wasser und Alkohol zu dem *Pyridazon-3-carbonsäureester*. Derselbe, leicht löslich in allen Lösungsmitteln, schmilzt bei 171 bis 172°. Das mit Hydrazinhydrat daraus dargestellte *Hydrazid* schmilzt über 250°. Bei der Verseifung des Esters mit Säuren oder Alkalien erleidet ein Theil totale Aufspaltung des Ringes unter Rückbildung von Hydrazin, ein Theil wird zur *Pyridazon-3-carbonsäure* verseift. Dieselbe ist in Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt über 250° und liefert bei der trockenen Destillation ihres Kalksalzes mit überschüssigem Natronkalk in geringer Menge ein braunes Oel, das wohl als *Pyridazon* anzusprechen ist. Siedep. 165 bis 172°. Durch Säuren oder Alkalien wird daraus Hydrazin abgespalten. Dd.

Das cyclische Hydrazid der Bernsteinsäure, dem der gleiche sechsgliedrige Ring zu Grunde liegt, ist von A. Michaelis und R. Hermens<sup>2)</sup> unter dem Namen *1-Phenyl-3,6-o-piperazon* beschrieben und eingehender untersucht worden. Es wird durch

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2061. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 674, siehe auch Ber. 25, 2751.

Erhitzen von salzsaurem Phenylhydrazin mit 1 Mol. Succinylchlorid in Benzollösung hergestellt. Ausbeute schlecht. Die Verbindung, die bei 199° schmilzt, wird durch Säuren oder Alkalien leicht wieder rückwärts gespalten, bei der Zinkstaubdestillation erleidet sie totale Zersetzung. Mit dem Pyridazin ist sie durch keinerlei genetische Beziehungen verknüpft, zeigt vielmehr ganz den Charakter eines aliphatischen, cyklischen Hydrazids. Der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar; die Metallsalze setzen sich leicht mit Säurechloriden oder Halogenalkylen um. *Benzoylverbindung*, Schmelzp. 185°. *Methylderivat*, Schmelzp. 180°. *Aethylderivat*, Schmelzp. 60,5°, *Benzylderivat*, Schmelzp. 159°. *Dd.*

Otto Fischer. Zur Kenntniss der o-Diamine. II<sup>1)</sup>. —  
1. *Diphenyldihydrotoluchinoxalin*:



entsteht aus gleichen Molekülen m-p-Toluylendiamin und Benzoin beim Erhitzen im Rohre auf 180° 2½ Stunden lang. Es wird durch Alkohol von dem schwerer löslichen, gleichzeitig entstehenden *Diphenyltoluchinoxalin*, Schmelzp. 111°, geschieden. Das Dihydroproduct krystallisirt aus Benzol-Ligroin in gelben Prismen, Schmelzp. 143°. In Aether mit gelbgrüner Fluorescenz, in Mineralsäuren mit blutrother Farbe löslich. Durch Eisenchlorid wird es zum Diphenyltoluchinoxalin oxydirt. — 2. *Diphenyldihydronaphtochinoxalin* entsteht, wie obiger Körper, aus αβ-Naphtylendiamin, neben dem schwerer löslichen Diphenylnaphtochinoxalin (Schmelzp. 147°). Das Dihydroproduct krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, Schmelzp. 172°. Sonstiges gleicht dem entsprechenden Toluchinoxalinderivat. — *n-Methyldiphenyltoludihydrochinoxalin*. Entsteht aus Methyltoluylendiamin (CH<sub>3</sub>:NH<sub>2</sub>:NHCH<sub>3</sub> = 1:3:4) und Benzoin bei fünfständigem Erhitzen im Rohre auf 140°. Aus Benzol-Ligroin gelbe Prismen, Schmelzp. 135°; in organischen Solventien mit gelbgrüner Fluorescenz leicht löslich. Die Salze sind roth gefärbt. Als Nebenproduct entsteht hier ein in rothen Nadeln, Schmelzp. 130°, krystallisirender, nicht näher untersuchter Körper. — Bei der Oxydation mit Eisenchlorid entsteht das *Eisen-salz* einer Azoniumbase, Schmelzp. 118°, gelbe Nadeln. — *n-Aethyldiphenyldihydrotoluchinoxalin*, derbe Säulen, Schmelzp. 129°. In organischen Solventien leicht löslich. Unlöslich in Wasser. Mit

<sup>1)</sup> Ber. 26, 187–204.



concentrirten Säuren bildet es tiefrothe Salze, die mit Wasser dissociiren. Mit Eisenchlorid oxydirt, liefert es ein in gelben, quadratischen Blättchen, Schmelzp. 155 bis 160°, krystallisirendes Eisensalz, aus welchem jedoch die freie Azoniumbase nur als Oel isolirt werden konnte.

v. N.

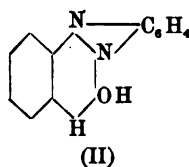
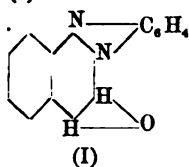
F. Kehrmann und J. Messinger. Ueber die Einwirkung von Picrylchlorid auf monalkylirte o-Diamine<sup>1)</sup>. — Anschliessend an frühere Versuche<sup>2)</sup> wurde nunmehr die Einwirkung von Picrylchlorid auf o-Diamine studirt. Vermischt man eine gesättigte alkoholische Lösung von Picrylchlorid (1 Mol.) mit einer mit Natriumacetat (1 Mol.) versetzten Lösung von Methyl-o-phenylen-diamin in 50 proc. Alkohol, so scheidet sich sofort ein braunrother Körper aus, der beim Schütteln sandig krystallinisch wird. Suspendirt man dieses *Picrylmethyl-o-phenylen-diamin* mit Natriumacetat (gleiche Theile) in Alkohol und erhitzt zum Sieden, so geht allmählich alles in Lösung und es scheiden sich violette Nadelchen des *N-Methyldinitrodihydrophenazins*,  $C_{13}H_{10}N_4O_4$ , aus, welche aus Benzoessäureäthylester umkrystallisirt werden können. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln und in Salzsäure unlöslich oder schwer löslich. Mit Eisessig gekocht, entwickelt die Substanz Stickoxyd; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit olivengrüner Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus. In salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure löst sich das Phenazin beim Erwärmen mit gelber Farbe; Ammoniak fällt aus dieser Lösung einen violetten, rasch in kupferglänzende Blättchen übergehenden Niederschlag aus. In kalter Lauge ist das Phenazin unlöslich, in alkoholischer Natronlauge geht es mit blauer, beim Kochen milsfarbig werdender Farbe in Lösung. In analoger Weise werden gewonnen: *N-Aethyldinitrodihydrophenazin*,  $C_{14}H_{12}N_4O_4$  (kupferglänzende Nadelchen, welche bei 246° unter Zersetzung schmelzen); *N-Benzylidihydrodinitrophenazin* (violett metallglänzende Tafelchen, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen), und *N-Phenylidihydrodinitrophenazin* (aus o-Amidodiphenylamin und Picrylchlorid; kupferglänzende Nadelchen, welche bei 246° unter Zersetzung schmelzen). Auch aus o-Phenylen-diamin und Picrylchlorid konnte das *Dinitrodihydrophenazin* gewonnen werden.

Sd.

Th. Zincke. Ueber die aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin entstehenden Azine und Eurhodole<sup>3)</sup>. — Das aus  $\beta$ -Naphtochinon

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2372—2375. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [N. F.] 46, 566. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 618—623.

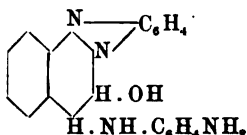
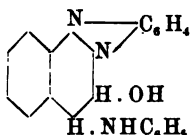
mittelst Chlorkalk erhaltene *Dioxydiketotetrahydronaphtalin*,  $C_{10}H_8O_4$ , reagirt mit o-Diaminen unter Bildung von *Oxynaphtophenazinen*<sup>1)</sup>. Es wurde nunmehr diese Umsetzung genauer mit o-Phenylendiamin studirt und insbesondere festzustellen gesucht, ob die entstehenden Verbindungen  $\alpha$ - $\beta$ - oder  $\beta$ - $\beta$ -Derivate des Naphtalins sind. Vermischt man eine heifse alkoholische Lösung von Dioxydiketotetrahydronaphtalin mit der berechneten Menge von o-Phenylendiamin, so scheidet sich bald das *Naphtophenazinoxyd*,  $C_{16}H_{10}N_2O$  (I):



in kugeligen Aggregaten ab, welches durch Umkrystallisiren aus Benzol in gelblichweißen Nadeln (zu Kugeln vereinigt) erhalten werden kann. Es schmilzt bei 186 bis 187°, ist selbst in heifsem Alkohol schwer löslich und wird von Alkalien nicht verändert. Mineralsäuren und selbst warme Essigsäure führen dieses Oxyd in das  $\beta$ -*Oxynaphtophenazin* oder  $\beta$ -*Naphteurhodol*,  $C_{16}H_{10}N_2O$  (II), über, welches aus heifsem Alkohol in feinen, intensiv gelben, bei 197 bis 198° schmelzenden Nadeln krystallisirt, die in Benzol und heifsem Alkohol leicht löslich sind. Dieses Azin verhält sich wie eine Säure und wie eine schwache Base; das *Natriumsalz* bildet schmutzigviolette Nadelchen und ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Die Salze mit Mineralsäuren sind braunroth gefärbt und werden durch Wasser zersetzt (*Nitrat*, *Chlorhydrat*, *Sulfat*). Das *Platinchloriddoppelsalz* ist rothbraun und unlöslich. Die *Acetylverbindung*,  $C_{18}H_{12}N_2O_2$ , ist beständiger und von basischer Natur; sie krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelben, bei 188 bis 189° schmelzenden Nadeln und bildet eine in rothen Nadelchen krystallisirende *Platinchloriddoppelverbindung*. Durch Natronlauge wird sie besonders in Gegenwart von Alkohol allmählich zerlegt. Der *Methyläther* des  $\beta$ -*Eurhodols*,  $C_{17}H_{12}N_2O$ , bildet sich in wenig befriedigender Ausbeute neben einer Substanz, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Eurhodol besitzt, wenn man Jodmethyl auf die Lösung des Eurhodols in Methylalkohol und Natronlauge wirken läßt. Dieser Aether krystallisirt aus heifsem Benzol in feinen gelben Nadeln, welche bei

<sup>1)</sup> Ber. 25, 1168.

158° schmelzen, und die in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich sind. Dessen *salzsaures Salz* bildet schöne rothe Nadeln; die *Platinchloriddoppelverbindung* ist bräunlich, körnig-kristallinisch. Alkalien verändern den Methyläther nicht; mit Brom entsteht eine bromhaltige, in gelben Nadeln (aus Alkohol) kristallisierende Verbindung vom Schmelzp. 204°. Erhitzt man das Naphtophenazinoxid in alkoholischer Lösung mit Anilin oder o-Phenylendiamin, so entstehen Verbindungen:



Die *Anilinverbindung*,  $C_{22}H_{17}N_3O$ , kristallisiert aus heissem Benzol in gelben, bei 204 bis 205° schmelzenden Nadeln, die *o-Phenylendiaminverbindung*,  $C_{22}H_{18}N_4O$ , bildet ein gelbes, körniges, bei 200° schmelzendes Pulver. Beide Verbindungen sind leicht zersetzlich und werden insbesondere leicht durch Säuren unter Bildung von  $\beta$ -Oxynaphtophenazin zerlegt. — Bei der Destillation des Naphtophenazinoxids mit Zinkstaub entsteht das gewöhnliche  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtophenazin. — Endlich wurde zum Vergleich das  $\alpha$ -Eurhodol aus Oxynaphtochinon und o-Phenylendiamin hergestellt und in die *Acetylverbindung* übergeführt. Diese bildet gelbliche, bei 217° schmelzende Nadeln, die in Alkohol schwer, leichter in Eisessig oder Benzol löslich sind. Diese Acetylverbindung löst sich in Salzsäure nicht auf, nimmt aber eine rothgelbe Farbe an, welche beim Erhitzen in eine braune übergeht. Von Natronlauge wird sie besonders in Gegenwart von Alkohol unter Rückbildung des Eurhodols zersetzt. Sd.

O. Fischer und A. Junk. Zur Kenntniss der Naphtazine<sup>1)</sup>. — Anschliessend an frühere Versuche<sup>2)</sup> wurde zunächst die Bildung des *as*- $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins näher studirt. 5 g  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin werden mit 5 g  $\alpha$ -Naphtylamin und 10 g salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin fein gepulvert und mit 200 ccm absolutem Alkohol mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das erhaltene Product wird mit Aether und Wasser gewaschen und dann wiederholt aus Benzol oder Benzoëssäureäther umkristallisiert. Es bildet dann orangegelbe, feine Nadeln vom Schmelzp. 283°, die unter starker Verkohlung sublimiren und in kaltem Alkohol, Aether und Benzol sehr schwer löslich sind. Die Benzollösung zeigt schöne

<sup>1)</sup> Ber. 26, 188—187. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 255, 147.

grüne Fluorescenz. Eisessig löst dieses Azin mit dunkelrother, concentrirte Schwefelsäure mit blavioletter Farbe. Das *salzsaure Salz* bildet schöne, verfilzte, dunkelrothe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln. Beim Erhitzen des Azins mit Alkohol, etwas Salzsäure und Eisenchlorid im Einschlussrohr auf 130° bildet sich ein in prächtigen, dunkelbraunen Nadeln krystallisirendes *Eisensalz*. Das *Jodmethylat des  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins* bildet schöne, braune Nadeln mit grünlich metallischem Schimmer, die in Aether, Benzol, Ligroin und Wasser unlöslich sind, von heissem Alkohol oder Eisessig dagegen mit purpurrother Farbe und brauner Fluorescenz aufgenommen werden. Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz mit kornblumenblauer Farbe. Bei der Behandlung mit Alkohol und Silberoxyd entsteht ein Gemenge von  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin mit der sehr zersetzlichen Naphtazoniumbase. —  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -*Naphtazin* (Schmelzp. 295 bis 296°) bildet sich neben etwas *symmetrischem  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin* bei der Einwirkung von 5 g  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin auf 5 g  $\beta$ -Naphtylamin und 10 g salzsaures  $\beta$ -Naphtylamin in alkoholischer (200 bis 300 ccm) Lösung. Das symmetrische  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin kann man mit siedendem Alkohol entfernen. Aus Benzoesäureäthyläther krystallisirt das  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazin in orangegelben, wolligen Nadeln, die am leichtesten noch in Nitrobenzol, Anilin und Phenol löslich sind, sich in Eisessig mit purpurrother Farbe ohne Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe auflösen. Die Lösungen in Benzol oder Benzoesäureäther fluoresciren dunkelgrün. Beim Erhitzen sublimirt das Azin nur spurenweise, der größte Theil verkohlt. Das *salzsaure Salz* bildet dunkelbraune Nadeln, welche in Alkohol sehr schwer, in Wasser aber unlöslich sind. Das *Jodmethylat des  $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazins* bildet braune Nadeln mit violetter Metallschimmer, die sich in Alkohol und Eisessig mit rother Farbe ohne bemerkenswerthere Fluorescenz, und in concentrirter Schwefelsäure mit grünblauer Farbe auflösen. — Das *symmetrische  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin* erhält man leicht und glatt durch Erwärmen des Nitrosamins des  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphtylamins (erhalten aus  $\beta$ - $\beta$ -Dinaphtylamin in Benzollösung mit Isoamylnitrit) mit Eisessig. Es bildet schöne, gelbe, bei 242 bis 243° schmelzende Nadeln, die in alkoholischer und Benzollösung intensiv blaue, in essigsaurer Lösung tiefgrüne Fluorescenz zeigen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt die Substanz dunkelblau mit rothem Schimmer auf<sup>1)</sup>. Das *Jodmethylat des symmetrischen  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazins* bildet hellbraune Nadeln, die

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 1069 ff.

sich in Alkohol und Eisessig gelb mit grasgrüner Fluorescenz, in concentrirter Schwefelsäure mit tief dunkelblauer Farbe lösen. Die entsprechende Ammoniumbase ist sehr zersetzlich. *Sd.*

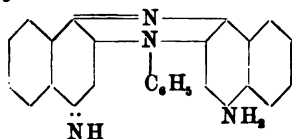
O. Fischer und E. Franck. Ammoniumverbindungen von Azinen<sup>1)</sup>. — Es wurden die durch Addition von Halogenalkylen zu den Azinen entstehenden Ammoniumverbindungen und die von letzteren sich ableitenden Ammoniumhydroxyde einem näheren Studium unterworfen. *Methylnaphtophenazoniumjodid*, erhalten durch Einwirkung von  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtophenazin auf Jodmethyl bei Gegenwart von etwas Methylalkohol (oder besser von wasserfreiem Aether) bei 130°, krystallisirt in schönen braunrothen Nadeln, welche in kaltem Aether, Benzol, Ligroin unlöslich, in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Die gelben Lösungen dieses Körpers fluoresciren grüngelb; bei wiederholtem Abdampfen der Lösungen tritt Zersetzung ein. *N-Methylnaphtophenazoniumhydroxyd* wird aus dem Ammoniumjodid mittelst Alkalilauge oder besser mittelst Silberoxyd in Alkohol erhalten und durch Wasser aus der Lösung in rothen Flocken oder braunrothen Nadeln gefällt. Aus heifser Benzollösung mit Ligroin gefällt, bildet die Base schöne, metallglänzende, rothe Blättchen, welche sich leicht in Chloroform, Aether und Alkohol mit rothgelber Farbe und braungelber Fluorescenz auflösen und bei 175° unter Zersetzung schmelzen. Salpetersäure und Salzsäure geben mit der alkoholischen Lösung der Base gelbe, nicht fluorescirende Lösungen, aus denen sich bei stärkerer Concentration dunkelgelbe Nadeln abscheiden. Die *Platin-* und *Goldsalze* der Base sind rothgelbe Niederschläge. *N-Aethylnaphtophenazoniumjodid* (aus  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtophenazin, Jodäthyl und absolutem Alkohol bei 145° erhalten) bildet feine, dunkle Nadeln mit schwach blavioletttem Schimmer, die sich in Wasser schwer, leichter in Alkohol mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz lösen und beständiger als das Jodmethylderivat sind; sie schmelzen bei etwa 150° unter Zersetzung. *N-Aethylnaphtophenazoniumhydroxyd* scheidet sich aus stark verdünnten, wenig Alkohol enthaltenden Lösungen beim vorsichtigen Eindampfen in zinnoberrothen, grünschimmernden Blättchen ab; dieselben Krystalle erhält man aus Benzollösungen der Base mit Ligroin. Bei 100° verwandeln sie sich in eine braune, amorphe Substanz; rasch erhitzt, schmelzen die Krystalle gegen 185°. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht das orangegelbe Nadeln bildende *Chlorid*. Phosphorsäure giebt schon in verdünnten Lösungen der

<sup>1)</sup> Ber. 26, 179—183.

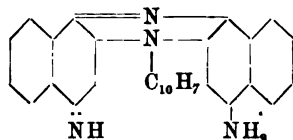
Base orangerothe Fällungen. Das *Platindoppelsalz* bildet einen amorphen Niederschlag, der nach einiger Zeit in braungelbe, blauschillernde Prismen übergeht. — Bei der Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf *Phenazin* (Schmelzp. 171°) entstehen grüne, krystallinische *Perjodide* ( $C_{12}H_8N_2 \cdot CH_3J_2$  bzw.  $C_{14}H_{10}N_2J_2$ ), welche sehr leicht zersetzlich sind. Es gelang nicht, aus diesen Jodiden reine Ammoniumbasen abzuscheiden. Erhitzt man Phenazin mit Jodäthyl längere Zeit, so werden noch jodreichere Producte erhalten.

*Sd.*

O. Fischer und E. Hepp. Notiz über Naphtylroth und Magdalaroth<sup>1)</sup>. — Erhitzt man Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin mit 3 Thln. Phenol auf 120 bis 130°, so erhält man einen neuen Farbstoff, das *Naphtylroth*:



welcher in seinen färbenden Eigenschaften und seinen Fluorescenzerscheinungen dem Magdalaroth täuschend ähnlich ist. Erhitzt man dagegen Amidoazonaphtalin mit Phenol auf etwa 130°, so erhält man *Magdalaroth*. Das Naphtylroth giebt beim Spalten mit concentrirter Salzsäure unter Druck das *Nt<sub>2</sub>-4-Oxy-naphtindon*, indem zunächst Amidonaphtindon und dann erst Oxy-naphtindon entsteht. Aus Magdalaroth entstehen die *Naphtindone*,  $C_{30}H_{19}N_3O$  und  $C_{30}H_{18}N_2O_2$ ; letzteres ist in Alkali mit rother Farbe und feuriger Fluorescenz löslich. Dem Magdalaroth kommt demnach folgende Constitutionsformel zu:



*Sd.*

O. Fischer und E. Hepp. Notiz über die Beziehungen der Safranine und Induline<sup>2)</sup>. — Phenosafranin wurde durch Diazotiren in Gegenwart von Alkohol in das einfachste Safranin<sup>3)</sup>, das *Aposafranin*,  $C_{18}H_{14}N_3Cl$ , übergeführt, und dieses mit Anilin am Wasserbade erhitzt. Nach etwa drei Stunden wurde der Schmelze mit Benzol etwas *Phenylindulin* (Schmelzp. 231°) entzogen und

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2235—2236. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1655—1657. — <sup>3)</sup> JB. f. 1888, S. 1324 ff.

das zurückbleibende schimmernde, krystallinische Pulver wiederholt aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert. Es resultirt so das in schönen, grünglänzenden Prismen krystallisierende Chlorhydrat des einfachsten Indulins,  $C_{18}H_{18}N_2$ , welches sich in Mineralsäuren rothviolett, in Essigsäure und Wasser jedoch mit gelbstichiger Farbe auflöst. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck entsteht das *Benzolindonhydrat*<sup>1)</sup>. Wird das Indulinchlorhydrat mit Anilin auf 140 bis 150° erhitzt, so bildet sich das bei 231° schmelzende *Phenylindulin*<sup>2)</sup>. Somit ist der Nachweis erbracht, dafs Safranin durch Behandeln mit Anilin in Induline übergehen.

Sd.

C. Schraube und E. Romig. Zur Kenntnifs des Iso-p-tolylrosindulins<sup>3)</sup>. — Um gewisse Widersprüche zu beheben, welche sich zwischen den Angaben von O. Fischer und E. Hepp<sup>4)</sup> über das *Iso-p-tolylrosindulin* und den diesbezüglichen Resultaten von C. Brömme<sup>5)</sup> und Anderen<sup>6)</sup> ergeben hatten, wurde die Synthese dieser Substanz durchgeführt. Zunächst wurde jedoch constatirt, dafs beim Verschmelzen von Benzolazo-p-tolyl- $\alpha$ -naphthylamin mit Anilin und salzsauerm Anilin auch nur der Körper  $C_{28}H_{41}N_3$  vom Schmelzp. 234° entsteht. Reines *m-Chlortolul* vom Siedep. 160 bis 162° [aus Nitroacet-p-toluid ( $CH_3:NO_2:NHCOCH_3 = 1:3:4$ ) vom Schmelzp. 95°; Nitrotoluidin ( $CH_3:NO_2:NH_2 = 1:3:4$ ) vom Schmelzp. 116 bis 117°; *m*-Nitrotolul, *m*-Toluidin (Siedep. 199 bis 199,5° bei 760 mm Barometerstand)] wurde mit rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure (spec. Gew. 1,442) in die *Chlornitrotoluolsulfosäure* ( $CH_3:SO_3H:NO_2:Cl = 1:2:4:5$ ) übergeführt, deren Baryumsalz schwach gelbbraun gefärbte Blätter oder Nadeln bildet und 2 Mol. Krystallwasser enthält. Die Constitution dieser Sulfosäure wurde durch Reduction der Nitrogruppe und Abspaltung der Sulfogruppe festgestellt, indem hierbei Chlor-p-toluidin entstand, welches keinen Amidoazokörper mit p-Nitrodiazobenzol bildet. Das Baryumsalz der Chlornitrotoluolsulfosäure liefert beim Kochen mit salzsauerm Anilin in wässriger Lösung das in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisierende *Anilinsalz der Chlornitrotoluolsulfosäure*. Dieses letztere giebt beim Erhitzen mit Anilin auf 160° das in Wasser schwer lösliche *Anilinsalz der Nitrotolylphenylaminsulfosäure* (braungelbe Nadelchen), welches mit Sodalösung umgesetzt und abgedampft das *nitrotolylphenylamin*-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 266, 253. — <sup>2)</sup> Daselbst 262, 237. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 575—582. —

<sup>4)</sup> Ann. Chem. 256, 243. — <sup>5)</sup> JB. f. 1888, S. 1349 ff. — <sup>6)</sup> D. R.-P. Nr. 45370 vom 5. Mai 1888.

*sulfosaure Natrium* in ziemlich schwer löslichen, goldgelben Blättchen liefert. Das schwer lösliche *Baryumsalz*,  $[C_6H_5(CH_3)(NO_2)(NHC_6H_5)(SO_3)]_2Ba + 2H_2O$ , krystallisirt in gelben Blättchen. Beim Erhitzen der *Nitrotolylphenylaminsulfosäure* mit etwa 25 proc. Schwefelsäure auf  $145^\circ$ , und Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol, entsteht das bei  $110^\circ$  schmelzende *Nitrotolylphenylamin*,  $C_6H_5(CH_3)(NO_2)(NHC_6H_5)$ , welches aus Alkohol in gelbrothen Blättern, aus Ligroin in sechseckigen Tafelchen erhalten werden kann. Durch Zinkstaub und Ammoniak wird es glatt zu *Phenyl-o-toluyldiamin* vom Schmelzp.  $87$  bis  $88^\circ$  reducirt. Die Base ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Benzol oder Ligroin in farblosen Nadeln. Condensirt man dieses Phenyl-o-toluyldiamin (100 Gewichtsthle.) mit  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinonanil (130 Gewichtsthle.) und Salzsäure (50 Gewichtsthle. 37 proc. Säure) in Gegenwart von Alkohol (1000 Gewichtsthle.) durch Kochen bis zur vollständigen Lösung (drei bis vier Stunden) und übersättigt heifs mit Ammoniak, so krystallisirt das *Iso-p-tolylosindulin*,  $C_{19}H_{21}N_3$ , in befriedigender Ausbeute in Form feiner, braunrother Nadelchen vom Schmelzp.  $224$  bis  $225^\circ$  aus. Es löst sich sehr schwer in Alkohol, leicht in heifsem Benzol. Aus Benzolalkohol krystallisirt dieses Rosindulin in glänzenden, dunkelbraunen, im durchfallenden Lichte roth erscheinenden, compacten Kryställchen aus, deren Flächen und Kanten gut ausgebildet sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit grüner Farbe auf. Ein Vergleich der Eigenschaften dieses Iso-p-tolylosindulins mit jenen des Körpers von O. Fischer und E. Hepp beweist, dafs letztere nicht dieses Iso-p-tolylosindulin, sondern wahrscheinlich ein nicht ganz reines Phenylrosindulin unter den Händen hatten.

Sd.

Dehnst, Köln-Nippes. Verfahren zur Darstellung indulinartiger Farbstoffe aus Azoverbindungen des Benzidins und Diamidotriphenylmethans<sup>1)</sup>. — Die Amidoazoverbindungen, die man aus Benzidin und Diamidotriphenylmethan bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Anilin erhält, geben beim Erhitzen mit Anilin und Salzsäure indulinartige Farbstoffe. Diese Spiritinduline können durch Sulfuriren oder durch Schmelzen mit p-Phenylendiamin wasserlöslich gemacht werden.

K.

Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung von Sulfosäuren des Toly- und Xylylosindulins<sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 65894. — Sulfurirt man die Rosinduline mit concentrirter Schwefelsäure,

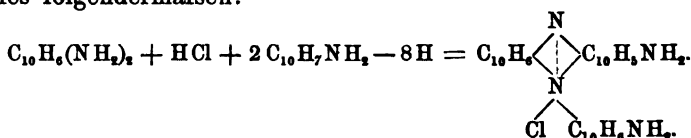
<sup>1)</sup> Ber. 26, 345; D. R.-P. Nr. 66886. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 212.



so erhält man Sulfosäuren, die jedoch schwer löslich sind. Durch Einwirkung von 30 proc. Anhydridschwefelsäure werden sie in höher sulfurierte, wasserlösliche, brauchbare Produkte übergeführt. *Ldt.*

Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung eines am Azinstickstoff alkylirten Indulins und von Sulfosäuren desselben<sup>1)</sup>. D. R.-P. Nr. 66 361. — Durch Anilin und 2 Thle. Anilinchlorhydrat wird Eurhodin resp. Eurhodol bei 150 bis 160° in das Phenyleurhodin übergeführt, das, aus Phenolalkohol umkrystallisirt, den Schmelzp. 230° besitzt. Durch Jodmethyl und Holzgeist bei 160 bis 170° wird der Körper zu einem Indulin methyliert, welches sich von den anderen hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß es eine Alkylgruppe, keine Phenylgruppe am Azinstickstoff enthält. Es hat die Zusammensetzung  $C_{24}H_{19}N_3$  und den Schmelzp. 208 bis 209°. Es bildet ein leicht lösliches Chlorhydrat und läßt sich mit rauchender Schwefelsäure zu einer leicht löslichen Sulfosäure sulfuriren, welche Wolle roth färbt. *Ldt.*

O. Mühlhäuser. Beiträge zur Geschichte der Fabrikation des Magdalaroths<sup>2)</sup>. — Das Magdalaroth, nach der abessynischen Festung Magdala genannt, im Handel auch als Naphtalinroth oder Rose de naphtalin bezeichnet, wurde 1868 von Schiendl entdeckt und von Durand im Großen hergestellt. Der Anschauung von Witt folgend, formulirt der Verfasser die Bildung des Farbstoffes folgendermaßen:



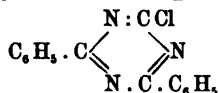
Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung des alten Verfahrens, den Farbstoff darzustellen. *Hs.*

### Kyanidine.

Julius Ephraim. Zur Kenntniss der Kyanidine<sup>3)</sup>. — Nach bisherigen Beobachtungen wird ein Halogenatom, welches in einem stickstoffhaltigen Ring an ein dem Stickstoff benachbartes Kohlenstoffatom gebunden ist, bei der Einwirkung von Basen leicht substituirt. Verfasser überzeugte sich durch folgende Versuche, daß diese Regel auch bei Ringen mit mehr als zwei Stickstoffatomen

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 300. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 497—498. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 2226—2227.

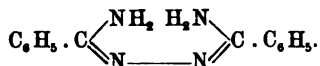
zutritt. *Diphenylhydroxykyanidin*,  $(C_6H_5)_2:C_3N_3.OH$ , wurde durch Kochen mit Phosphoroxchlorid in *Diphenylchlorkyanidin*



übergeführt, welches aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelzpt. 138 bis 139° krystallisirt. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin geht es in *Diphenylphenylhydrazokyanidin*,  $(C_6H_5)_2:C_3N_3.NH.NH.C_6H_5$ , über, das aus Alkohol in röthlichweissen Nadeln vom Schmelzpt. 140° krystallisirt. Wenn die Chlorverbindung mit Anilin zusammengeschnitten wird, so erhält man bei 155° schmelzendes, aus Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen krystallisirendes *Diphenylanilidokyanidin*,  $(C_6H_5)_2:C_3H_3.NH.C_6H_5$ . Wird endlich das Diphenylchlorkyanidin sechs Stunden lang im Einschlussrohr mit alkoholischem Ammoniak auf 170 bis 180° erhitzt, so entsteht *Diphenylamidokyanidin*,  $(C_6H_5)_2:C_3N_3.NH_2$ , welches aus Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 172° schmilzt und ein bei 184° schmelzendes *Pikrat* bildet.

O. H.

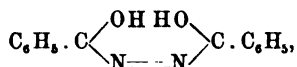
A. Pinner. Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther<sup>1)</sup>. — Wie früher die Reaction von Phenylhydrazin auf Imidoäther<sup>2)</sup>, so untersucht der Verfasser jetzt diejenige des Hydrazins selbst auf die gleichen Verbindungen. 3 Mol. Hydrazinsulfat wurden in die zur Zersetzung derselben berechnete Menge 30 proc. Kalilauge eingetragen und nach dem Erkalten 2 Mol. salzsaure *Benzimidoäther* allmählich zugefügt. Zur Auflösung des frei werdenden Imidoäthers wird etwas Alkohol zugesetzt. Nun tritt beim Umschütteln ziemliche Erwärmung ein; ein Theil des öligen Imidoäthers löst sich, der andere geht allmählich in eine breiige Masse über. Zur Bindung der Chlorwasserstoffsäure wird noch ein Drittel der zuerst verwendeten Kalilauge zugefügt und nach dem Umschütteln stehen gelassen. Aus der bald zum Krystallbrei erstarrenden Masse wurden unter Benutzung ihres verschiedenen Verhaltens zu Säuren und zu Lösungsmitteln folgende sechs organische Reactionsproducte isolirt: 1. *Dibenzenylhydrazidin*,  $C_{14}H_{14}N_4$ , wahrscheinlich



Dieses krystallisirt aus Aceton oder Chloroform in stark glänzenden, gelblichen Blättchen, welche bei 202° schmelzen, sich kaum

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2126—2135. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, S. 873.

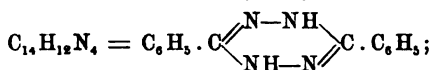
in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aceton, sehr leicht in verdünnten Säuren lösen und durch Oxydationsmittel in der Kälte nicht verändert werden. Das chlorwasserstoffsäure Salz dieser Base bildet glänzende Nadeln und löst sich leicht in Wasser; das *Platindoppelsalz* krystallisirt in Prismen. Die salzsaure Lösung des Hydrazidins giebt mit Natriumnitrit einen weissen Niederschlag von *Isodibenzoylhydrazin*<sup>1)</sup>:



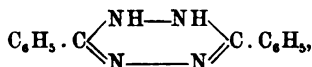
das aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 70° schmelzenden Prismen krystallisirt, sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. 2. Eine Verbindung, deren anfänglich angenommene Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}$  später<sup>2)</sup> in  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}$  mit dem Namen *Benzoyl-Benzenylhydrazidin*:



umgeändert wird. Sie krystallisirt aus Weingeist in seideglänzenden Nadeln, schmilzt nach vorausgegangener Wasserabspaltung bei 188°, löst sich kaum in Wasser, schwer in Chloroform und Alkohol, leicht in Benzol, sowie in verdünnter Salzsäure. Sie liefert ein sehr leicht lösliches Hydrochlorid und ein amorphes Platindoppelsalz. 3. Das *Isodiphenyldihydrotetrazin*<sup>2)</sup>:



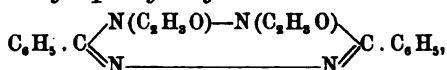
es löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aceton, krystallisirt in weissen Blättchen, beginnt bei 240° zu erweichen und schmilzt bei 258°. Es bildet ein gut krystallisirendes Hydrochlorid und ein schönes Platindoppelsalz. 4. Das *Diphenyldihydrotetrazin*:



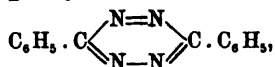
mit dem vorigen isomer, das Hauptproduct der Reaction, löst sich nur wenig in verdünnter Salzsäure und kann dadurch von den vorausgehenden basischeren Reactionsproducten getrennt werden. Von dem rothen Tetrazin, in das es durch Oxydation an der Luft leicht übergeht, wird es durch Waschen mit Benzol befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet sehr feine, lange, sich leicht verfilzende, gelbe Nadeln, färbt sich bei 160° roth und

<sup>1)</sup> Isomer mit Dibenzoylhydrazin, JB. f. 1890, S. 1097. — <sup>2)</sup> Ber. 27, 986.

schmilzt bei 192°, nachdem es unter Abspaltung von Wasserstoff in Diphenyltetrazin übergegangen ist. Das Diphenyldihydrotetrazin löst sich mit Ausnahme von Aceton schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Besonders in salzsaurer Lösung wird es schon durch den Luftsauerstoff allmählich oxydirt, rasch durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Bromwasser, Chromsäure. Durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird die Verbindung in *Diacetyldiphenyldihydrotetrazin*:



übergeführt, das aus Essigäther in farblosen, bei 228 bis 229° unzersetzt schmelzenden Schüppchen krystallisirt, sich schwer in Alkohol, ziemlich leicht in warmem Essigäther und leicht in Essigsäure löst. 5. Das *Diphenyltetrazin*:



das Oxydationsproduct der Hydrazoverbindung, bildet stark glänzende, blaustichig roth gefärbte, flache Prismen, schmilzt glatt bei 192°, löst sich nicht in Wasser und in Säuren, schwer in Alkohol, leicht in Aceton und Benzol. Durch Brom wird es nicht verändert; aus der Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird es beim Verdünnen wieder gefällt; durch Zinnchlorür und Salzsäure, oder Zinkstaub und Essigsäure wird es zur Hydrazoverbindung reducirt. 6. Aus den letzten Mutterlaugen der salzsaurer Lösung der basischen Reactionsproducte erhält man durch Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Aceton *Dibenzimidin*<sup>1)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH})-\text{NH}-(\text{NH})\cdot\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Die Verbindung krystallisirt am besten aus Essigäther in langen, farblosen, glänzenden Prismen von der Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt wasserhaltig schon unter 80°, wasserfrei bei 131°, löst sich schwer in Aceton, sehr leicht in Alkohol und in Salzsäure. Ausser den sechs angeführten Reactionsproducten scheinen noch andere zu entstehen. O. H.

### Diazoverbindungen.

J. Hausser und P. Th. Müller. Zersetzungsgeschwindigkeiten von Diazokörpern<sup>2)</sup>. — Von den drei Diazotoluolsulfaten ist die Paraverbindung die bei Weitem beständigste, indem sie

<sup>1)</sup> Vgl. auch JB. f. 1878, S. 337; Ber. 25, 1624. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 353—361.

Temperaturen bis zu 64° verträgt. Die Orthoverbindung zersetzt sich schon bei 40°, noch leichter die Metaverbindung. Im Vergleich mit der entsprechenden Benzolverbindung ergibt sich, daß die Einführung der Methylgruppe die Beständigkeit erhöht, wenn sie in Para-, dagegen erniedrigt, wenn sie in Ortho- oder Metastellung geschieht. Dies Verhalten ist auffällig, da die Methylierung die Eigenschaften der Stoffe sonst wenig zu verändern pflegt. Auch wenn die Methylgruppe durch die Carboxylgruppe ersetzt wird, bleibt die Reihenfolge der drei Derivate hinsichtlich der Beständigkeit die gleiche. Der zeitliche Verlauf des Processes ist bei der Ortho- und Paraverbindung normal, d. h. unabhängig von der Concentration, bei der Metaverbindung hingegen nicht.

R.

Ira Remsen und Paul Dashiell. Ueber die Zersetzung von Diazokörpern. Einwirkung von Aethylalkohol auf p-Diazotoluolsulfonsäure unter verschiedenen Drucken <sup>1)</sup>. — Ira Remsen und P. Dashiell stellten fest, daß die bei der Zersetzung von p-Diazotoluolsulfosäure mit Aethylalkohol gebildeten beiden Producte, die p-Aethoxytoluolsulfosäure und die Toluolsulfosäure, annähernd quantitativ sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Ba-Salze in kaltem 94 proc. Alkohol trennen lassen, in welchem das erstere etwa 20 mal leichter löslich ist. Sie untersuchten nun zunächst, welchen Einfluß die Gegenwart des Wassers auf die relative Menge der beiden Producte ausübe, und fanden, daß die Gegenwart kleiner Mengen von Wasser den Verlauf der Reaction wenig beeinflusste, daß bei Gegenwart von mehr als 15 Proc. jedoch die Bildung phenolartiger Körper sich bemerkbar macht. Weiter untersuchten sie den Einfluß des Druckes, indem die Zersetzung des Diazokörpers bei Drucken von 100 bis 800 mm Hg Ueberdruck in geschlossenen Gefäßen vorgenommen wurde, und stellten hier mit zunehmendem Druck ein deutliches Anwachsen der Ausbeute an Aethoxyproduct fest,

mm	Proc.
120	37
⋮	⋮
800	69,8

Die Differenzen sind regelmäfsig und der Gang der Reaction entspricht sehr annähernd einer Parabel. Durch einen Kunstgriff machten die Verfasser es noch möglich, den Einfluß der Temperatur bei gleichbleibendem Druck zu studiren; niedrige Tempe-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 25, 105—125.

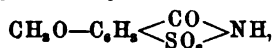
ratur und hoher Druck conserviren den Diazokörper. Die Reaction beginnt nahe dem Siedepunkt des Alkohols, welcher unter den genannten Drucken zwischen 84 und 102° liegt; die Reaction kann durch Steigerung des Druckes inhibirt werden. *Mg.*

W. V. Metcalf. Ueber die Zersetzung von Diazokörpern<sup>1)</sup>. V. Ueber die Reaction gewisser Alkohole mit p-Diazo-m-toluolsulfonsäure. — Die von F. C. G. Müller (Ann. Chem. 173, 195) durch Entbromung mittelst Natriumamalgam aus o-Brom-m-Toluolsulfosäure dargestellte m-Toluolsulfosäure zeigte beträchtliche Abweichungen von der von Pechmann (Ann. Chem. 169, 147) durch Entamidirung von p-Toluidin-m-sulfosäure bereiteten m-Toluolsulfonsäure. Verfasser erhielt, als er die p-Diazo-m-toluolsulfosäure unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 195 bis 210 mm mit Aethylalkohol kochte, eine Säure, deren Chlorid mit Ammoncarbonat ein Amid vom Schmelzp. 138 bis 139° lieferte, welches in feinen Nadeln krystallisirte und die Zusammensetzung  $C_9H_{11}O_3NS$  eines p-Aethoxy-m-toluolsulfonamids besaß. Das von Pechmann dargestellte Präparat schmolz bei ca. 100° und war wohl ein Gemisch des m-Toluolsulfonamids mit dem Aethoxyderivat. Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  geht das p-Aethoxy-m-toluolsulfonamid in p-Aethoxy-m-sulfonamidbenzoesäure über, welche bei 230 bis 231° schmilzt, ein Ba-Salz bildet, welches mit 2 Mol.  $H_2O$  krystallisirt. Auf ganz analoge Weise wurde mit Methylalkohol das p-Methoxy-m-toluolsulfochlorid vom Schmelzp. 84° hergestellt, welches durch Kochen mit Wasser in die p-Methoxy-m-toluolsulfosäure vom Schmelzp. 92 bis 93° übergeht, deren Ba-Salz und Ca-Salz ohne Wasser krystallisirt. Das Bleisalz dagegen hat 3  $H_2O$ . Das p-Methoxy-m-toluolsulfonamid schmilzt bei 180 bis 181°, in den Mutterlaugen fand sich noch eine kleine Menge von m-Toluolsulfonamid. Die durch Oxydation erhaltene p-Methoxy-m-toluolsulfonamidbenzoesäure wurde, da nicht ganz rein, in ihr mit 3  $H_2O$  krystallisirendes Ba-Salz übergeführt. In gleicher Weise wurde mit Propylalkohol das p-Propoxy-m-toluolsulfonamid bereitet. Schmelzp. 126,5 bis 128°. Vorläufige Versuche, die Zersetzung unter höheren Drucken vorzunehmen, zeigen, daß Erhöhung des Druckes die Ausbeute an Alkoxykörper steigert. *Mg.*

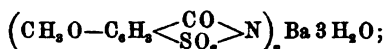
Parks. VI. Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazo-o-toluolsulfosäure. — Parks erhielt p-Methoxy-o-toluolsulfonsäure aus p-Diazo-o-toluolsulfonsäure als ausschließliches Product

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 15, 301—337.

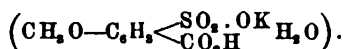
beim Kochen mit Methylalkohol bei gewöhnlichem, vermindertem und erhöhtem Druck. Er beschreibt das Ba-Salz von normaler Zusammensetzung  $+ 3 \text{H}_2\text{O}$ , das Kalksalz mit  $4 \text{H}_2\text{O}$ , das Magnesiumsalz mit  $5 \text{H}_2\text{O}$ , das Zinksalz mit  $6 \text{H}_2\text{O}$ , das K-Salz mit  $1 \text{H}_2\text{O}$ , das Na-Salz mit  $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Das p-Methoxy-o-toluolsulfonchlorid ist ein Oel, das daraus bereitete Amid schmilzt im reinen Zustande bei  $151^\circ$ . Der Vergleich der Säure mit einem früher von Limpricht und Hefter auf anderem Wege erhaltenen Product (Ann. Chem. 221, 344) ergibt die Identität beider Producte. Das p-Methoxy-o-toluolsulfonamid geht bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  in das p-Methoxy-benzoësulfamid über,



lange, halmähnliche Nadeln vom Schmelzpt.  $271^\circ$ . Es bildet ein Ba-Salz von der Formel



ein saures K-Salz von der Formel



Die p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure findet sich in den Mutterlaugen des Sulfimids. Die freie p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure kann am besten aus dem Sulfimid auf folgende Weise gewonnen werden. Dasselbe wird durch Kochen mit verdünnter Säure in das saure Ammonsalz, dieses mit  $\text{PCl}_5$  in das Chlorid der p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure (weiße Krystalle) übergeführt, aus dem Chlorid erhält man die Säure in Gestalt langer, verflochtener Nadeln, die bei  $104^\circ$  unzersetzt schmelzen. Der Vergleich der Säure mit der sogenannten Sulfoanissäure von Zervas (Ann. Chem. 103, 338) ergab, daß sie nicht identisch sind, der Sulfoanissäure

kommt demnach die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5-\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$  zu.

Mg.

W. B. Shober. Ueber die Zersetzung von Diazoverbindungen. VII. Ueber die Reaction von Alkoholen auf p-Diazobenzolsulfosäure<sup>1)</sup>. — Im Anschluß an die Untersuchungen von Parks<sup>2)</sup> hat Verfasser die Zersetzung der p-Diazobenzolsulfosäure zunächst mit Methylalkohol bei verschiedenen Drucken studirt. Bei 450 mm Minderdruck entsteht nur Benzolsulfosäure, bei 30 Atmosphären Ueberdruck und  $160^\circ$  nur Methoxybenzolsulfosäure. Bei gewöhn-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 15, 379—391; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 575. -

<sup>2)</sup> Siehe vorstehendes Ref.

lichem Druck und Ueberdrucken bis zu 850 mm entstehen beide Säuren. Durch Aethylalkohol und Propylalkohol bildete sich bei verschiedenen Drucken bis zu 850 mm Ueberdruck nur Benzolsulfosäure. — Um die nach der beschriebenen Reaction erhaltene Methoxybenzolsulfosäure mit der aus Anisol dargestellten zu vergleichen, erhitze Verfasser dasselbe mit Schwefelsäure, erhielt aber dabei nur Anisoldisulfosäure. — Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf p-Methoxybenzolsulfoamid werden die Methoxy- und Sulfoamidgruppen durch Nitrogruppen ersetzt unter Bildung von m-Dinitrobenzol vom Schmelzp. 89,9°. *Rh.*

W. R. Orndorff und C. G. Hopkins. Ueber die Zersetzung von Diazobenzolsulfat mit Isoamylalkohol<sup>1)</sup>. — Bei der Einwirkung von Isoamylalkohol auf Diazokörper bildeten sich aufer Stickstoff neben einander Isoamylphenyläther, Benzol, Isovaleriansäurealdehyd und Phenol. m-Nitrodiazobenzolsulfat liefert mit Isoamylalkohol Nitrobenzolisovaleriansäurealdehyd, Stickstoff und einen braunen Farbstoff, das m-Dinitrooxyazobenzol,  $C_6H_4(NO_2)_2 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(OH)NO_2$ . *Rh.*

Eugen Bamberger und Ludwig Storch. Das Verhalten des Diazobenzols gegen Ferridcyankalium<sup>2)</sup>. — Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Diazobenzol mit Ferridcyankali bei 0° etwa 70 bis 80 Stunden lang, erhielten Bamberger und Storch eine stark nach Isonitril riechende Flüssigkeit, aus welcher sich Nitrosobenzol,  $C_6H_5NO$ , ausäthern liefs. Dasselbe wurde aus dem vorsichtig eingedunsteten Aetherrückstand durch Dampf sehr leicht in Gestalt grüner Tropfen fortgeführt, welche zu farblosen, schönen Prismen erstarren, die bei 67,5 bis 68° zu einer smaragdgrünen, farblos erstarrenden Flüssigkeit schmelzen. Die Krystalle sind monoklin, riechen sehr charakteristisch nach Senföl oder Cyansäure, und sind ungemein flüchtig; sie ertheilen jedem Lösungsmittel ihre schön grüne Schmelzfärbung. Die Liebermann'sche Reaction liefert es nicht, ist gegen  $KMnO_4$  ziemlich beständig. Letzteres, sowie die eigenthümliche Erscheinung beim Schmelzen und Erstarren, machen die Formel  $C_6H_5-NO$  wahrscheinlicher als die Formel  $H-C_6H_4=N$ , und lassen

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{—} \end{array}$$

es als Analogon der gewöhnlich für die Pseudonitrole geltenden Formel erscheinen, in welcher letzterer Classe eine blaue Schmelzfarbe und Farblosigkeit im festen Zustande beobachtet ist. Die

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 15, 518—523; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 569. —  
<sup>2)</sup> Ber. 26, 471—482.



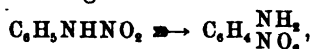
Ausbeute an Nitrosobenzol beträgt kaum 1 Proc. des Anilins, wohl auch weniger. Die Reaction läßt sich durch die Formel  $C_6H_5N_2OH + 2O = C_6H_5NO + NO_2H$  darstellen. Anilin konnte nicht zu Nitrosobenzol oxydirt werden. Neben wenig Azobenzol, Nitrobenzol, Diphenyl ist das Hauptproduct eine neue Säure, welche aus der gerade angesäuerten Flüssigkeit durch Aether extrahirt wird. Diese hinterbleibt bei vorsichtigem Verdunsten des Aethers in einer Menge von 66 Proc. des angewendeten Anilins, bildet silberweisse, lebhaft perlmutterglänzende, bei 46 bis 46,5° schmelzende Blättchen von der Zusammensetzung  $C_6H_5N_2O_2H$  und erhält den Namen Diazobenzolsäure. Die Diazobenzolsäure ist in Wasser ziemlich löslich, zersetzt Carbonate, röthet Lackmus und ist laut Titration einbasisch. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit, die beim Erwärmen mit NaOH Isonitril bildet, wurde als Ursache dieser Erscheinung unter großen Mühseligkeiten das Ba-Salz einer Monophenylferrocyanwasserstoffsäure von der Formel  $C_6H_5FeBa_3Cy_6$  isolirt.

*Mg.*

Eugen Bamberger und K. Landsteiner. Das Verhalten des Diazobenzols gegen Permanganat<sup>1)</sup>. — Derselbe untersuchte mit Landsteiner das Verhalten des Diazobenzols gegen Permanganat. Während die Reaction in Soda- oder schwefelsaurer Lösung unter Bildung von ungemein explosiven, in der Flüssigkeit sich zersetzenden Körpern verläuft, vollzieht sich die Einwirkung langsam bei Gegenwart von überschüssigem Alkali, und man erhält die gleichen Producte, wie bei Anwendung von Ferri-cyankali. Auch hier entsteht Azobenzol, Diphenyl, Nitrobenzol und ebenfalls wenig Nitrosobenzol, welches sich mit Anilin zu Azobenzol, mit Phenylhydrazin zu einem bei 129° schmelzenden Körper condensirte. Die auch hier als Hauptproduct gebildete *Diazobenzolsäure* wurde durch das Barytsalz gereinigt und durch das *Silbersalz*,  $(C_6H_5N_2O_2)_2Ag$ , lange seideglänzende Nadeln aus Wasser), das ähnlich aussehende *Bleisalz*,  $(C_6H_5N_2O_2)_2Pb$ , das schön krystallisirende *Ba-Salz*  $[(C_6H_5N_2O_2)_2Ba \cdot 2H_2O]$  charakterisirt. Die Lösung des Ammonsalzes wird durch Zink-, Calcium- und Kupfersalze nicht, durch Cadmiumsulfat in salmiakähnlichen Krystallen, durch Quecksilberchlorid in flachen, atlasglänzenden Nadelbüscheln gefällt. Auch das Phenylhydrazinsalz (Schmelzp. 94,5 bis 95°) ist charakteristisch. Beim Erhitzen für sich entsteht in der Hauptmenge o-Nitranilin, daneben Stickstoff, Kohlensäure, salpetrige Säure, p-Nitranilin, Nitrosobenzol, o- und p-Nitrophenol.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 482—495.

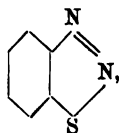
Die gleichen Basen und Phenole entstehen durch Kochen der Toluollösung der Säure. Am einheitlichsten geht die Umwandlung der Diazobenzolsäure in o- und p-Nitranilin unter dem Einfluss von Mineralsäuren vor sich; neben wenig Nitrophenolen bilden sich 60 Proc. von o-Nitranilin und 10 Proc. p-Nitranilin, welche durch Dampfdestillation getrennt werden. Die Diazobenzolsäure kann unverändert stundenlang mit 10 Proc. NaOH gekocht werden, bei der Kalischmelze wird Anilin abgespalten und im Rückstand ist Salpetersäure und salpetrige Säure nachweisbar. Bei der Reduction in essigsaurer Lösung wird Diazobenzol, Anilin, Ammoniak, Diphenyl und Azobenzol gebildet, dagegen kein Phenylhydrazin. Für die Formulierung der Diazobenzolsäure als Phenylnitramin war vor allem die Umwandlung in Nitranilin maßgebend:



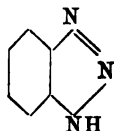
welche sich als ein Sonderfall der bekannten Erscheinung der Wanderung von Substituenten aus der Seitenkette in den Kern darstellt. Die Abspaltung von salpetriger Säure unter dem Einfluss von Säuren, sowie die Unmöglichkeit, Phenylhydrazin durch Reduction zu erhalten, sprachen gegen diese Formel, jedoch kam die Formel eines Nitrosophenylhydroxylamins nach den Eigenschaften der Substanz nicht in Betracht (wie die spätere Darstellung dieses Körpers zeigt, mit gutem Recht), andererseits sind auch Nitramine bekannt, welche sich nicht zu Hydrazinen reduciren lassen. Neben der Formel eines Phenylnitramins kommt noch die „tautomere“ Formel der Phenylimidosalpetersäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  in Betracht. Die Resultate dieser Arbeit gestatteten Bamberger keinen sicheren Schluss auf die Formel des Diazobenzols; er meint, die Resultate am besten mit der früher gemachten Annahme vereinigen zu können, dass Diazobenzol tautomer im Sinne der Formeln  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NOH}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNO}$  reagiren könne. Mg.

P. Jacobsen. Ueber Diazosulfide<sup>1)</sup>. — P. Jacobsen schickt der ausführlichen Beschreibung einiger Diazosulfide einleitende Bemerkungen voraus. Wie durch Diazotiren von sauer substituirten o-Amidophenolen die sogenannten Diazooxyde<sup>2)</sup> entstehen, so bilden o-Amidomercaptane, ob sauer oder nicht sauer substituiert, mit der salpetrigen Säure Anhydroverbindungen von der Formel

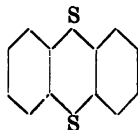
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 209—218. — <sup>2)</sup> Denen diese Formel vor Aufrollung der Frage über die Constitution der Diazoverbindungen allgemein zuertheilt wurde.



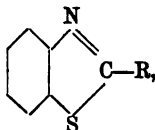
welche die Diazooxyde an Beständigkeit weit übertreffen, hierin jedoch den verwandten Azimiden



ein wenig nachstehen. Der Azo-Charakter dieser Verbindungen ist verschwunden. *Im scharfen Gegensatz zu den gefärbten Diazooxyden sind die Diazosulfide farblos.* Ein Chlorphenylen-diazosulfid haben vielleicht schon Beilstein und Kurbatow (Ann. Chem. 179, 82), ein Dimethylamidodiazosulfid Bernthsen (Chemikerzeit. 12, 1318) in Händen gehabt. Die Diazosulfide sind meist schön krystallisirende Verbindungen von großer Beständigkeit, lassen sich theilweise mit Säuren und Alkalien unter Druck bis 200° ohne Zersetzung erhitzen, sind oft mit Dampf flüchtig und im Vacuum destillirbar. Sie geben beim Erhitzen über 200° ihren Stickstoff ab und bilden zum Theil ziemlich glatt Derivate des *Diphenylendisulfids*

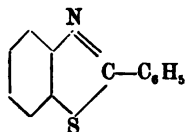


resp. dieses selbst. Durch Reduction spalten sie sich in Amido-phenylmercaptane und  $\text{NH}_3$ . Durch Addition von Halogenalkyl gehen sie nicht ganz leicht in salzartige Sulfverbindungen über. Die Diazogruppe zeigt weit größere Neigung, sich mit Schwefel wie mit Sauerstoff zu verbinden. Die Körper mit der Gruppe  $-\text{N}=\text{N}-\text{S}-$  sind offenbar Analoga der Diazoamidverbindungen, deren sauerstoffhaltige Analoga  $-\text{N}=\text{N}-\text{O}-$  nur ausnahmsweise sich bilden. Zur Darstellung der Diazosulfide werden die Anhydroverbindungen der o-Amidophenylmercaptane von der Formel

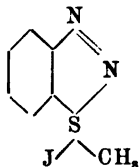


welche man nach Hofmann durch Schmelzen von Säureaniliden mit Schwefel erhält, durch alkoholisches Kali oder Ammoniak verseift, und die erhaltene Lösung angesäuert und diazotirt. *Mg.*

P. Jacobsen und Janssen. Phenylendiazosulfid und seine Umwandlungsproducte<sup>1)</sup>. — Zur Darstellung von Phenylendiazosulfid verseifen Jacobson und Janssen Benzenylamidothiophenol:



in Portionen von 5 g mit je 10 g KOH + 20 ccm Alkohol durch dreistündiges Erhitzen im Rohr auf 195 bis 210°, entfernen die beim Ansäuern ausfallende Benzoësäure sowie den Alkohol theils durch Filtration, theils durch einen Dampfstrom, diazotiren die Lösung bei + 5° mit  $\frac{1}{2}$  Thl.  $\text{NaNO}_2$ , und erhalten durch Dampfdestillation das gebildete *Phenylendiazosulfid* in einer Ausbeute von 50 bis 60 Proc. als bald erstarrendes Oel. Es krystallisirt rhombisch; der Schmelzpunkt liegt bei 35,5 bis 36° (im Capillarrohr), der Erstarrungspunkt bei 34,95°. Subcutane Injection von 0,3 bis 0,5 g in 50 proc. Alkohol gelöst, erzeugt bei Kaninchen Tod in spätestens 48 Stunden unter Lähmung des Centralnervensystems und continuirlichem Sinken der Körpertemperatur auf ungewöhnlich niedere Grade ohne Krämpfe (M. Jaffé). Als sehr schwach basischer Körper bildet es nur mit concentrirter Salzsäure Salz, welches durch Wasser gespalten wird. Das Platindoppelchlorid,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl})_2$ ,  $\text{PtCl}_4$ , bildet sechsseitige Täfelchen, die Quecksilberchloriddoppelverbindung,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HgCl}_2$ , bildet dünne, lange Nadeln. Reduction spaltet die Verbindung, ohne daß sich eine Hydrazoverbindung isoliren ließe. Das Diphenylen-disulfid, erhalten durch Erhitzen der Verbindung auf 200 bis 250° bis zum Aufhören der Gasentwicklung, schmilzt aus heißem Alkohol bei 156°, prächtige Nadeln, und kann auf diesem Wege leicht gewonnen werden. Es bildet keine Sulfinverbindung. Das *Methylphenylendiazosulfid* jodid:

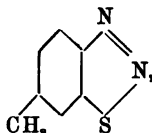


<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 218.

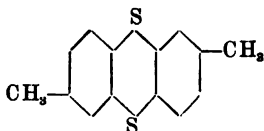
bildet sich nur schwierig beim längeren Erhitzen der Verbindung mit einem Ueberschuß von Jodmethyl im Rohr auf 100° und krystallisirt in prächtigen rothen Nadeln, das Jodäthylat in derben prismatischen Krystallen. Das *Chlormethylat* und -*äthylat*, aus der wässerigen Lösung der Jodide durch AgCl erhalten, sind farblose, säulenförmige Krystalle, letzteres enthält 2 Mol. Krystallwasser. Durch Umsetzung der Jodide mit Ammoniumpikrat bildet sich *Methyl-* resp. *Aethylphenylendiazosulfinpikrat*, gelber, krystallinischer Niederschlag resp. federartige Krystalle. Das Sulfhydroxyd kann wegen seiner Unbeständigkeit nur in Lösung erhalten werden, die Lösung giebt, alkalisch gemacht, an Dampf Phenylendiazosulfid ab.

Mg.

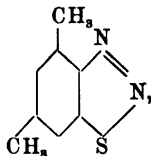
P. Jacobsen und E. Ney. Homologe des Phenylendiazosulfids<sup>1)</sup>. — Derselbe stellte mit Ney auf analoge Weise aus Aethenylamidothio-p-kresol das *Toluylendiazosulfid*:



dar, welches im Capillarröhrchen bei 42 bis 43° schmilzt, bei 40,9° erstarrt (mit eingesenktem Thermometer), prächtige, farblose, schiefwinkelige Tafeln. Das hieraus durch Erhitzen erhaltene *Ditoluylendisulfid*:

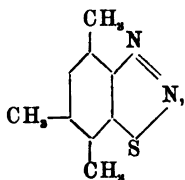


krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpt. 216°, und zeigt ähnlich wie das Phenylderivat eine prachtvolle königsblaue Färbung der Lösung in Schwefelsäure, die die violett-rothe des Phenylderivates an Intensität weit übertrifft. *Methyltoluylendiazosulfinjodid* (gelbe Säulen) und das entsprechende *Chlorid* (glänzende Blättchen) sind in analoger Weise erhalten. Das *Xylylendiazosulfid* aus m-Xylidin besitzt die Formel



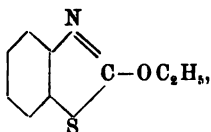
<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 232—236.

schmilzt bei 37° (glänzende Nadeln), liefert in schlechter Ausbeute *Dixylylendisulfid* vom Schmelzp. 118° und vereinigt sich nur sehr schwer mit Jodmethyl. *Cumylendiazosulfid*:

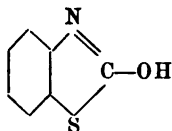


schmilzt bei 85°. Das Disulfid konnte nicht erhalten werden. *Mg.*

A. Kwainer. Substitutionsprodukte des Phenylendiazosulfids<sup>1)</sup>. — Zur Darstellung des Nitrophenyldiazosulfids bedurfte A. Kwainer eines Nitroamidothiophenols. 600 g Phenylsenföl wurden durch 18stündiges Kochen mit 2400 g Alkohol (abs.) in 720 g Phenylsulfurethan verwandelt. Dieses wurde nach Jacobsen (Ber. 19, 1811) in das sogenannte Aethoxysenföl:



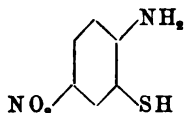
verwandelt, dieses durch Salzsäure zu *Carbamidothiophenol*:



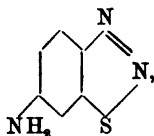
(170 g), verseift, dieses schließlich in Eisessig suspendiert mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 zu *Mononitrocarbamidothiophenol*, Schmelzp. 252°, nitriert. Dasselbe bildet ein in alkalischem Wasser schwer lösliches Natronsalz, welches mit Jodäthyl bei Gegenwart von Alkohol einen bei 205° schmelzenden Aethyläther liefert. Beim Erhitzen des Nitrocarbamidothiophenols mit Ammoniak in der Bombe bildet sich Nitroamidophenylmercaptan, mikroskopische, lichtgelbe Nadeln vom Schmelzp. 83 bis 84° aus Alkohol. Der trockene, luftbeständige Körper oxydirt sich an feuchter Luft oberflächlich zu dem *Disulfid*,  $\left[ \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{S} \right]_2$ , welcher Körper durch Oxydation der salzsauren Lösung des Mercaptans mit  $\text{FeCl}_3$  rein in schönen, gelben Krystallen vom

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 237—256.

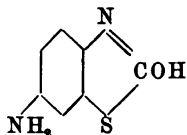
Schmelzp. 236 bis 237° (aus Alkohol) erhalten wird. Durch Reduction geht letzteres in salzsaures Diamidophenylmercaptan über. Mit Ameisensäure liefert das Nitroamidophenylmercaptan eine Methenylverbindung, Schmelzp. 176 bis 177°. Dieser eingehende Vergleich beweist die Identität des Nitroamidophenylmercaptans von Jacobsen mit dem von F. Mylius (Dissertation, Berlin 1883), für welches die Constitution



bewiesen ist. Zur Darstellung des Nitrophenyldiazosulfids wird die rohe, bei der Verseifung des Nitrocarbamidothiophenols (2 g) erhaltene ammoniakalische Lösung filtrirt, mit einer Lösung von 1,82 NaNO<sub>2</sub> vermenget, und unter Eiskühlung in verdünnte Salzsäure fließen gelassen. Das *Nitrophenyldiazosulfid* (2,5 g) bildet schöne, goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 136 bis 137°. Durch Schwefelammonium wird nur die Nitrogruppe reducirt, das *Amidophenylendiazosulfid*:

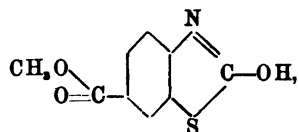


krystallisirt am schönsten aus Benzol in prachtvollen, zolllangen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 112°. Die Salze sind meist leicht löslich, Quecksilberchlorid fällt aus der Lösung einen krystallinischen, Platin- und Goldchlorid amorphe Niederschläge. Die Substanz hinterläßt beim Erhitzen unter lebhafter Gasentwicklung einen kohligen Rückstand. Ein Oxyphenylendiazosulfid liefs sich weder durch Austausch der Amidogruppe gegen Hydroxyl, noch aus dem Verseifungsproduct des Oxycarbamidothiophenols durch Diazotiren erhalten. Zur Darstellung einer Phenylendiazosulfidcarbonsäure wurde das Nitrocarbamidothiophenol reducirt, die erhaltene Base:

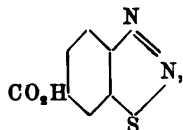


schmilzt bei 222 bis 223°, besitzt zugleich saure Eigenschaften und bildet ein schwer lösliches Sulfat, und ein bei 242° schmelzen-

des, in goldgrünen Täfelchen krystallisirendes Pikrat. Durch Umsetzung der Diazoverbindung mit Cyankali bei Gegenwart von CuCl erhielt er das *Cyancarbamidothiophenol*, lichtgelbe, mikroskopische Nadeln, welche unscharf bei 250° schmelzen. Beim Schmelzen von 3 g des Nitrils und 12 g Kali mit wenig Wasser wird zunächst bei ca. 120° die Cyangruppe verseift, und gegen 200° tritt Spaltung ein; nach viertelstündigem Erhitzen auf 220 bis 230° ist die Reaction beendet. Die im Wasser gelöste Schmelze wurde mit NaNO<sub>2</sub> versetzt, und unter Kühlung mit Wasser in Salzsäure eingegossen. Die ausfallende Carbonsäure wurde durch Lösen in Methylalkohol und Einleiten von Salzsäure in den *Methylester*:

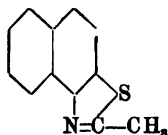


verwandelt, der schöne, weisse, nadelförmige Krystalle vom Schmelzp. 150 bis 151° bildet. Durch Verseifen dieses Esters mit wässriger Kalilauge wurde die Carbonsäure als weißer Niederschlag erhalten, dessen heisse, wässrige Lösung die *Carbonsäure* des *Phenylendiazosulfids*:



in kugelig strahligen Aggregaten von kleinen Nadelchen absetzte. Dieselben schmelzen bei 138 bis 139°. Die Lösung des Na-Salzes giebt mit Silbernitrat einen amorphen, mit Bleinitrat einen später krystallinisch werdenden Niederschlag. *Mg.*

C. Schwarz. Ueber ein Naphtylendiazosulfid<sup>1)</sup>. — Das aus dem Oxydationsproduct des  $\alpha$ -Thioacetnaphtalids:

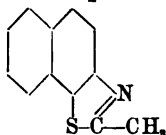


erhältliche 1-Amido-2-thionaphtol konnte C. Schwarz nicht in ein Diazosulfid überführen, da sich trotz größter Vorsicht stets

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 277, 257—259.

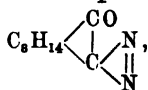


das entsprechende Disulfid durch Oxydation bildete. Das Oxydationsproduct des  $\beta$ -Thioacetnaphtalids, welchem die Formel



zukommt, giebt bessere Resultate. Das *Aethenyl-2-amido-1-thionaphtol* schmilzt, aus wasserhaltigem Alkohol krystallisirt, unscharf gegen  $80^\circ$  und enthält lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser, über Schwefelsäure getrocknet scharf bei  $48^\circ$ . Die durch Schmelzen von 3 g Aethenylbase mit 9 g Aetzkali und etwas Wasser bei 220 bis  $230^\circ$  erhaltene Masse wird in Wasser gelöst, mit  $\text{NaNO}_3$  versetzt und in verdünnten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingegossen. Der Niederschlag wird zur Entfernung unveränderter Aethenylbase mit Salzsäure ausgekocht. Das restirende *Naphtylendiazosulfid* krystallisirt in hübschen bronzeglänzenden Nadeln vom Schmelzpt.  $89^\circ$ , die lichtempfindlich sind. Es zeigt mit dem Phenylendiazosulfid weitgehende Aehnlichkeit im Verhalten. Mg.

Angelo Angeli. Ueber die Einwirkung salpetriger Säure auf Ketoamine<sup>1)</sup>. — Bei dem Bestreben, feste Regeln für die Diazotirbarkeit auch der fetten Amine aufzustellen, ging Angelo Angeli von der Ansicht aus, daß die Beständigkeit fetter Diazoverbindungen durch den negativen Charakter des betreffenden Radicals begünstigt werde, eine Ansicht, welche durch die Zusammenstellung der bisher bekannten fetten Diazoverbindungen gestützt wird. Daß auch die Carboxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Amidogruppe zur Bildung von Diazoverbindungen befähigt, zeigt Verfasser durch Darstellung zweier Diazoketone; durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Esoamidoacetophenonchlorhydrat erhielt er das *Diazoacetophenon* oder *Monoketazophenylglyoxal*, gelbe Nadeln, die bei  $50^\circ$  schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Der Körper entfärbt Jod- und Bromlösungen und liefert mit  $\text{HBr}$  unter Stickstoffentwicklung Bromacetophenon. In gleicher Weise entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf den salzsauren Amidocampher von Claisen und Manasse ein bei  $74^\circ$  schmelzender Körper,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ , *Diazocampher* oder *Monoketazocampherchinon*,

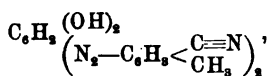


<sup>1)</sup> Ber. 26, 1715—1719; Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, II, 23—30.

dessen Derivate noch der Untersuchung harren. Das aus ihm durch Erwärmen mit Benzaldehyd erhaltene, bei 170° schmelzende Product ist wahrscheinlich Benzoylcampher. Die Untersuchung wird fortgesetzt und auf Ketobasen von der Formel  $\text{CO}-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{NH}_2$  sowie andere ausgedehnt werden.

Mg.

St. Niementowski. Zur Kenntniss der Diazoamidoverbindungen <sup>1)</sup>. — Niementowski beobachtete, daß oft bei Einwirkung von 1 Mol. salpetriger Säure auf 1 Mol. aromatisches Amin neben Diazoverbindungen in beträchtlicher Menge Diazoamidoverbindungen auftreten. Nach seinen Erfahrungen tritt dies besonders bei Amidokörpern ein, welche neutralen oder nur wenig ausgesprochenen Charakter besitzen, während bei stark basischen Aminen oder solchen, welche die Carboxylgruppe im Kern enthalten, die Bildung von Diazoverbindungen bevorzugt ist. Die Untersuchung wurde dadurch veranlaßt, daß man beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem o-Amido-p-tolunitril und Kaliumnitrit einen gelben, flockigen Niederschlag von *Diazoamido-p-tolunitril* erhält, der mindestens 60 Proc. beträgt, dessen Menge bei Anwendung von 2 Mol. Amin auf 1 Mol. Nitrit der Theorie nahekommt. Diese abnorme Bildung von Diazoamidokörpern kann durch überschüssige HCl zurückgedrängt und vermieden werden. Die dem o-Amido-p-tolunitril entsprechende Säure, die m-Homoanthranilsäure, ergab unter Bedingungen, wo das Nitril 60 bis 70 Proc. Diazoamidokörper lieferte, nur Diazoverbindungen. Da das Diazoamido-p-tolunitril nicht rein zu erhalten war, stellte Verfasser daraus folgende Körper dar. Er erhielt durch Einwirkung von  $\beta$ -Naphtol das  *$\beta$ -Naphtolazo-p-tolunitril* in hellrothen, stark glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 230°, identisch mit einem auf gewöhnliche Weise aus  $\beta$ -Naphtol und Diazotolunitril hergestellten Präparat mit etwas niederem Schmelzpunkt von 227°. Als Nebenproduct entsteht die  *$\beta$ -Naphtolazo-p-toluylsäure*, hellrothe, lange Nadeln vom Schmelzp. 283°; die  *$\alpha$ -Naphtolazo-p-toluylsäure* entsteht direct bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Naphtol auf Diazoamido-p-tolunitril, und wurde ebenfalls durch Combination von Diazo-m-homoanthranilsäure mit  $\alpha$ -Naphtol gewonnen, rothe, feine, verfilzte Nadeln aus Eisessig vom Schmelzp. 270°. *Iesorcindiazo-p-tolunitril*:



<sup>1)</sup> Ber. 26, 49–55.

Schmelzp. 287°, entsteht als Hauptproduct bei Einwirkung von Resorcin auf Diazoamido-p-tolunitril. Mg.

A. Wohl: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol<sup>1)</sup>. — Läßt man nach A. Wohl in verdünnter essigsaurer Lösung Diazobenzol auf Phenylhydrazin einwirken, so erhält man einen Körper,  $C_{12}H_{12}N_4$ , welcher die Eigenschaften eines Diazoamidokörpers etwa von der Formel  $C_6H_5NH-NH-N=N-C_6H_5$  zeigt, und als Zwischenproduct der Umsetzungsproducte von Diazoverbindungen und Phenylhydrazin zu betrachten ist (vergl. E. Fischer, Ann. Chem. 190, 94; P. Griefs, Ber. 9, 1659; 20, 1528). Mg.

Theodor Zettel. Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-p-dichlorbenzol<sup>2)</sup>. — Zettel erhielt bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Amido-p-dichlorbenzol nicht die erwartete Diazoverbindung, sondern einen in prachtvollen, diamantglänzenden, rothgelben Prismen vom Schmelzp. 170° kristallisirenden Körper, welcher entweder die Diazoamido- oder die Amidoazoverbindung des Amido-p-dichlorbenzols ist. Durch Reduction spaltet sich der Körper in Dichloranilin und Dichlorphenylhydrazin (oder Dichlorphenylendiamin?), Schmelzp 105°, durch Erhitzen mit Salzsäure in Dichloranilin und Tetrachlorhydrochinon. Mg.

### Diazoimide.

Th. Curtius<sup>3)</sup> berichtete über das Hippurylphenylbuzylen und eine neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure. Er fand, dafs beim Behandeln des Gemisches äquimolekularer, gesättigter Lösungen von Hydrazinsulfat und Diazobenzolsulfat in Wasser mit 0,5 bis 3 proc. Natronlauge im Ueberschufs neben Ammoniak, Anilin und Diazobenzolimid *Stickstoffwasserstoffsäure* gebildet wird. Durch Behandeln einer wässerigen Lösung von Diazobenzolsulfat mit einer ebenfalls wässerigen, eiskalten Lösung von Hippurylhydrazin erhielt er *Hippurylphenylbuzylen*<sup>4)</sup>,  $C_6H_5CONHCH_2CONHNHN=N-C_6H_5$ , in fast farblosen, anisotropen, bei 86° schmelzenden, unter Zersetzung in Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol löslichen, in Wasser nicht löslichen Täfelchen. Beim Versetzen mit

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1587. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2471. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1263. — <sup>4)</sup> Die Verbindung wird so benannt, weil der derselben zu Grunde liegende ungesättigte Stickstoffwasserstoff  $HN=N-NH-NH_2$ , einem Butylen unter den Kohlenwasserstoffen entspricht.

---

**Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.**

---

**== In zweiter Auflage erscheint soeben: ==**

**Lehrbuch**  
der  
**Anorganischen Chemie**  
von  
**Professor Dr. H. Erdmann.**

Mit zahlreichen Abbildungen und Tafeln. Preis geb. in Lwd. **M. 15. —**,  
geb. in Halbfz. **M. 16. —**.

---

Der aussergewöhnliche Erfolg der ersten Auflage, welche kurz nach ihrem Erscheinen schon wieder vergriffen war, beweist am besten, in wie trefflicher Weise das *Erdmann'sche* Werk seiner ganzen Anlage nach den Anforderungen der Gegenwart entspricht. Um das Buch immer brauchbarer und übersichtlicher zu gestalten, hat es der Autor in jedem einzelnen Theile sorgfältig revidirt und die seitdem bekannt gewordenen neuesten Forschungsergebnisse ohne Erhöhung des Umfanges hineingearbeitet, sodass das Buch an Reichhaltigkeit noch gewonnen, an Handlichkeit nichts eingebüsst hat. Für die neue Form des *Erdmann'schen* Werkes dürften daher in gesteigertem Maasse die günstigen Urtheile zutreffen, welche schon bei seinem ersten Erscheinen von allen maassgebenden Fachleuten gefällt wurden.

---

**== Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. ==**

---

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Salzbergbau- und Salinenkunde.

Von **F. A. Fürer**,

Königlich preussischer Berggrath und Salinen-Director zu Dürrenberg.

Mit 347 Abbildungen und zwei Karten. gr. 8. Preis geh. 36 *M.*, geb. 38 *M.*

## Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien

von **A. Ledebur**,

Geheimer Berggrath und Professor an der Königlichen Bergakademie zu Freiberg  
in Sachsen.

**Fünfte neu bearbeitete Auflage.** Mit 21 eingedruckten Abbildungen.

gr. 8. geh. Preis 3 *M.*

## H. W. Vogel's Photographie.

Ein kurzes Lehrbuch für **Fachmänner** und **Liebhaber**

bearbeitet von

**Dr. E. Vogel.**

Mit eingedruckten Abbildungen und Tafeln. gr. 8. Preis geb. 2,50 *M.*

## Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit.

Von **Dr. H. Wichelhaus**,

Geheimer Regierungs-Rath, Professor und Director des technologischen Instituts  
der Universität zu Berlin.

**Zweite durch Nachträge ergänzte Ausgabe.** gr. 8. geh. Preis 0,80 *M.*

## Chemie der Eiweisskörper.

Von **Dr. Otto Cohnheim**,

Privatdocent der Physiologie an der Universität Heidelberg.

gr. 8. Preis geb. 7 *M.*

## Tabellarische Uebersicht der Mineralien

nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen geordnet

von **P. Groth.**

**Vierte, vollständig neu bearbeitete Auflage.**


4. geh. Preis 7 *M.*

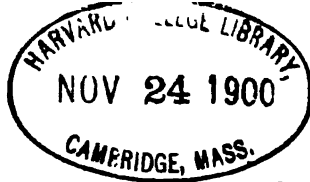
## Gasanalytische Methoden

von **Dr. Walther Hempel**,

Professor an der technischen Hochschule zu Dresden.

**Dritte Auflage.** Mit 127 Abbildungen. 8. Preis geh. 8 *M.*, geb. 10 *M.*

 Diesem Hefte liegt ein Prospect der Verlagsbuchhandlung von **Friedr. Vieweg und Sohn in Braunschweig** bei, betreffend: **Cohnheim**, „Chemie der Eiweisskörper“.



Sci 1285.60

# **Jahresbericht**

über die Fortschritte der

# **C H E M I E**

**und verwandter Theile anderer Wissenschaften**

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

**Mitwirkung namhafter Fachgenossen**

herausgegeben von

**G. Bodländer**

**Für 1893**

---

**Siebentes Heft**

(Ausgegeben October 1900)

---

**Braunschweig**

**Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn**

**1900**

## **A n k ü n d i g u n g .**

---

Nachdem Herr Regierungsrath Professor Dr. K. von Buchka die Redaction des

### **Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie**

niedergelegt hat, hat der mitunterzeichnete Prof. Dr. G. Bodländer Mitte 1899 die Herausgabe der Jahrgänge 1893 und 1897 und Ende 1899 des Jahrgangs 1896 übernommen.

Für alle drei Jahrgänge war ein grosser Theil des Materials schon von der früheren Redaction gesammelt worden. Es ist durch die thatkräftige Hülfe der früheren und einer grösseren Zahl neuer Mitarbeiter gelungen, die Lücken so weit auszufüllen, dass das Erscheinen der vollständigen Jahrgänge 1893, 1896 und 1897 im Laufe des Jahres 1900 in Aussicht gestellt werden darf. Dadurch, dass auch in Zukunft zunächst jährlich 2 bis 3 Jahrgänge erscheinen werden, wird es möglich sein, den normalen Zustand — Erscheinen jeden Jahrgangs in dem auf das Berichtjahr folgenden Jahre — in kurzer Zeit zu erreichen.

Der Herausgeber:

**Prof. Dr. G. Bodländer.**

Braunschweig, Techn. Hochschule.

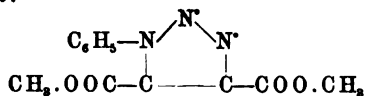
Die Verlagshandlung:

**Friedrich Vieweg & Sohn.**

wässrigem Alkali, Alkalicarbonat oder verdünnten Mineralsäuren wird es unter Bildung von Diazobenzolimid, Hippuramid, Anilin, Stickstoffwasserstoff und Hippursäure zersetzt. In gleicher Weise entsteht das *Benzoylphenylbuzylen*,  $C_6H_5CONHNHN=NC_6H_5$ , durch Vermischen der eiskalten, wässrigen Lösungen von Diazobenzolsulfat und Benzoylhydrazin als unlösliche, krystallinische Masse, welche sich aber sehr rasch partiell in Benzamid, Diazobenzolimid, Stickstoffbenzoyl und Anilin zersetzt. *Wt.*

William A. Tilden and J. H. Millar. Formation and Nitration of Phenyldiazoimide<sup>1)</sup>. — Läßt man Nitrosylchlorid auf eine Lösung von Phenylhydrazin in überschüssigem Eisessig einwirken, so entsteht das *Phenyldiazoimid* neben geringen Mengen harziger Producte. Durch mäßiges Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure liefert das Imid etwa zwei Drittel seines Gewichts p-Nitroderivat, Schmelzp. 74°; daneben entstehen kleinere Mengen von zwei noch nicht weiter untersuchten krystallinischen Producten. Durch Kochen mit alkoholischem Kali liefert nach Nölting, Grandmougin und Michel das Phenyldiazoimid 40 Proc. der theoretischen Menge Stickstoffwasserstoffsäure. *Bru.*

Arthur Michael. Ueber die Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester<sup>2)</sup>. (Vorläufige Mittheilung.) — Die genannten Substanzen reagiren in ätherischer Lösung bei einstündigem Erhitzen auf 100° unter Bildung eines in Aether wenig löslichen, in Nadeln, Schmelzp. 126 bis 127°, krystallisirenden Esters, dessen Constitution wahrscheinlich der Formel entspricht:



Durch alkoholisches Kali entsteht daraus eine Säure, die bei 149 bis 150° unter Gasentwicklung sich zersetzt und aus Wasser in prismatischen Nadeln krystallisirt. *v. N.*

E. Nölting und O. Michel. Directe Ueberführung von Aminen in Diazoimide durch Stickstoffwasserstoffsäure<sup>3)</sup>. — Bei der Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf die diazotirte Lösung eines Amins entsteht unter Stickstoffentwicklung glatt das entsprechende Diazoimid nach der Gleichung  $C_6H_5N_2SO_4H + N_3H = C_6H_5-N_3 + H_2SO_4 + N_2$ . Zusatz von Kupferpulver

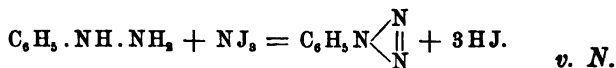
<sup>1)</sup> Chem. News 67, 35. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 94—95. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 86—87.



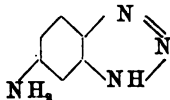
ist dabei unnöthig. Es wurden außer Diazobenzolimid die drei Nitrodiazobenzolimide in theoretischer Ausbeute erhalten. Ebenfalls das o-p-Dinitrodiazobenzolimid in Nadeln vom Schmelzp. 65°, welches bisher nicht rein und krystallisirt bekannt war. Das Sulfanilsäurediazoimid wurde als Phenylhydrazinsalz,  $3 \text{Cl}_3\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , isolirt. *Mg.*

E. Nölting und O. Michel. Ueber die Einwirkung der Diazoverbindungen auf Hydrazine<sup>1)</sup>. — Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf m-Diazobenzoësäure und Diazobenzol auf m-Hydrazinbenzoësäure entstehen nach Peter Griess (Ber. 9, 1659) identische Producte, nämlich Anilin, Diazobenzolimid, m-Amidobenzoësäure, Diazobenzolimid-m-carbonsäure. Bei Anwendung des gewöhnlichen Hydrazins sollten aus Diazobenzol und Hydrazin neben Diazobenzolimid und Ammoniak auch Anilin und Stickstoffwasserstoffsäure entstehen; jedoch wurde weder bei Einwirkung von Diazobenzol, noch der drei Nitrodiazobenzole, noch der Diazosulfanilsäure Stickstoffwasserstoffsäure oder aromatisches Amin nachgewiesen, die Reaction verlief im ersteren Sinne unter Bildung der betreffenden Diazoimide. *Mg.*

O. Michel. Sur l'acide azothydrique et les azoimides<sup>2)</sup>. — Nach einer längeren einleitenden Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Derivate geht der Verfasser zur Schilderung der von E. Nölting, E. Grandmougin und ihm selber<sup>3)</sup> vor Jahresfrist beschriebenen Versuche über die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure aus aromatischen Azoimiden über. An noch unveröffentlichtem Material findet sich in dieser Mittheilung nur die Angabe, daß das *Diazobenzolimid* durch Einwirkung von Jodstickstoff auf Phenylhydrazin entsteht:



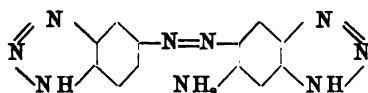
R. Nietzki und Nerbert Prinz. Zur Kenntniss der Azimide<sup>4)</sup>. — Das Amidoazimidobenzol:



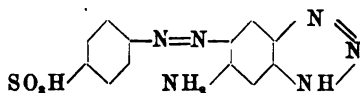
entsteht durch Reduction des schon von Hofmann erhaltenen Nitrokörpers mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung. Es bildet

<sup>1)</sup> Ber. 26, 88. — <sup>2)</sup> Monit. scientif. [4], 7 b, 749—761. — <sup>3)</sup> Ber. 25, 8328. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 2956—2960.

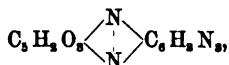
farblose Blättchen vom Schmelzp. 162°, vermag ein- und zweisäurige Salze mit HCl zu bilden, ferner ein Chlorplatinat von der Formel  $C_6H_6N_4(HCl)_2PtCl_4 + H_2O$  und ein Monoacetylproduct vom Schmelzp. 248°. Der saure Charakter der Azimido-Gruppe ist durch die Fähigkeit, ein Silbersalz zu bilden, angedeutet. Das Amidoazimidobenzol läßt sich diazotiren. Bei Abwesenheit von überschüssiger Säure bildet sich der Körper



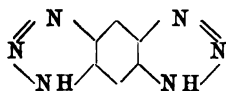
der Amidoazokörper aus Amidoazimidobenzol und Diazoazimidobenzol, über 300° schmelzende gelbbraune Blättchen; in stark saurer Lösung entstehen Diazosalze. Diazoverbindungen reagieren auf Amidoazimidobenzol mit großer Leichtigkeit unter Bildung von Azokörpern; der Farbstoff aus Diazosulfanilsäure zum Beispiel besitzt die Formel



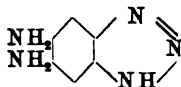
da er durch Reduction o-Diamidoazimidobenzol bildet. Die Orthostellung der Amidogruppen geht aus der Fähigkeit des Körpers hervor, mit Krokonsäure ein Azin von der Formel:



sowie mit salpetriger Säure Diazimidobenzol:



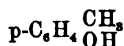
einen über 300° schmelzenden, wenig reactionsfähigen Körper, zu bilden. Das Verhalten des Amidoazimidobenzols gegen Diazoverbindungen läßt die Formel:



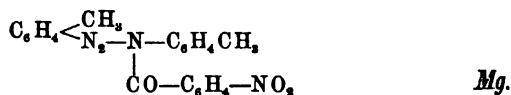
für das Diamidoazimidobenzol am wahrscheinlichsten erscheinen, für den Ort der eintretenden Azogruppe in das Amidoazimidobenzol ist die Imidgruppe des Azimidrings bestimmend. *Mg.*

A. Haller und A. Guyot. Ueber die Benzoate und m-Nitro-

benzoate des Diazoamidobenzols und p-Diazoamidotoluols<sup>1)</sup>. — Bei einem Versuche, vermittelst der Methode von Knövenagel Benzoate und m-Nitrobenzoate von Diazobenzol und Diazotoluol im krystallisirten Zustande darzustellen, erhielten Haller und Guyot anstatt dessen die Benzoyl- resp. m-Nitrobenzoylverbindungen des Diazoamidobenzols und Diazoamidotoluols. *Benzoyldiazoamidobenzol* wird als hellgelber, krystallinischer Niederschlag, aus Aether in hellgelben Nadeln krystallisirend, erhalten, die bei 91° schmelzen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind. Das *m-Nitrobenzoyldiazoamidobenzol* bildet gelbe Krystalle vom Schmelzp. 90°. *Benzoyldiazoamidotoluol* sowie *m-Nitrobenzoyldiazoamidotoluol* sind ebenfalls so darstellbar. Die Constitution dieser Körper ist an dem Beispiele des m-Nitrobenzoyldiazoamidotoluols bewiesen; dasselbe zerfällt mit Salzsäure erhitzt in N<sub>2</sub>,



und p-Toluidin gemäß der Formel



### Azoverbindungen.

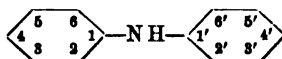
Jos. Pokorny. Ueber die Bildung von Azofarbstoffen auf den thierischen Fasern<sup>2)</sup>. — Seide und Wolle vermögen aus wässerigen Lösungen Amine aufzunehmen, wenn dieselben in freiem Zustande und in feiner Vertheilung sich befinden. Naphtylamin z. B. wird in Alkohol gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und die Wolle in dieser Emulsion liegen gelassen und am anderen Tage gut ausgerungen. Beim Passiren durch ein angesäuertes Bad von Natriumnitrit entwickeln sich Azofarbstoffe, indem offenbar die gebildete Diazoverbindung sich mit dem freien Naphtylamin copulirt. α-Naphtylamin giebt Braun, β-Naphtylamin Roth-Orange. Die Farben sind seifenecht. Die Fixirung der Amine ist nur eine mechanische, durch Waschen werden sie wieder entfernt. Ebenso absorbiren die thierischen Fasern Diazoverbindungen, die sich nicht mehr durch Waschen mit kaltem Wasser entfernen

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 353—355. — <sup>2)</sup> Bull. Soc. ind. Mulhouse 1893, S. 282—284; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 848.

lassen. Dieselben können dann auf der Faser mit Phenolen, Naphtolen etc. combinirt werden. Nach dem Bericht von Paul Werner über dieses Verfahren haben jedoch nur die mit  $\alpha$ -Naphthylamin erzeugten Farbstoffe praktisches Interesse. Auch liefert das Verfahren im Großen etwas ungleichmäßige Färbungen.

*Rh.*

P. Jacobson, F. C. Ferlsch und W. Fischer. Untersuchungen über die Reduction von Azoverbindungen<sup>1)</sup>. — Legt man der Benennung von Diphenylaminderivaten folgendes Schema zu Grunde:

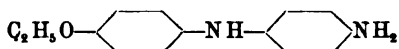


so steht nach Jacobson und Fischer (Ber. 25, 942) für die sogenannte Bohn'sche Base, das Hauptproduct bei der Reduction des Benzolazophenetols, die Wahl zwischen den Formeln eines 2-Amido-4'-Äthoxydiphenylamins I. und eines 2-Amido-5-Äthoxydiphenylamins II. offen. Wenngleich die Spaltung der Base beim Erhitzen mit HCl in Ammoniak und Anilin und Chloräthyl deutlich zu Gunsten der Formel II. spricht, wird der Beweis durch Synthese der beiden Basen gebracht. Phenetidin gab mit o-Bromnitrobenzol im Rohr bei 180° das 2-Nitro-4'-äthoxydiphenylamin, orangegelbe, bei 84° schmelzende Krystalle, welches durch Reduction das gesuchte 2-Amido-4'-äthoxydiphenylamin ergibt. Das 2-Nitro-5-Cl-diphenylamin wird durch Behandeln mit Natriumäthylat theils direct in das 2-Nitro-5-äthoxydiphenylamin übergeführt, orangegelbe Nadelchen vom Schmelzp. 106 bis 106,5°, theils wurde das in größerer Menge entstandene 2-Nitro-5-oxydiphenylamin (Schmelzp. 165°) durch Äthyliren in das gesuchte 2-Nitro-5-äthoxydiphenylamin übergeführt. Die hieraus durch Reduction erhaltene Base zeigt mit der von Formel I. die größte Aehnlichkeit, beide schmelzen bei 95°, bilden farblose Nadeln, haben in Wasser leicht, in HCl schwer lösliche Chlorhydrate, genau wie die Bohn'sche Base; jedoch konnte auf Grund eingehenden Vergleiches für die Formel II. entschieden werden. Das 2-Amido-5-äthoxydiphenylamin bildet ein Azimid vom Schmelzp. 107°, wie die Bohn'sche Base, liefert mit Benzil eine Azoniumbase vom Schmelzp. 164 bis 165°, während die Derivate der Base I. bei 95 bis 96 resp. 175 bis 180° schmelzen. Immerhin sind die beiden Basen auch in manchen Derivaten zum Verwechseln ähnlich.

*Mg.*

<sup>1)</sup> Ber. 26, 681—688.

P. Jacobson, F. Henrich und J. Klein. Untersuchungen über Reduktionsproducte von Azoverbindungen. III.<sup>1)</sup> — Bei der Reduction des Benzolazophenetols entsteht zu 50 Proc. ein Derivat des o-Amidodiphenylamins, zweckmäßig als *o-Semidin* bezeichnet, um anzudeuten, daß die Benzidinumlagerung nur zur Hälfte vor sich ging. Neben dieser „Bohn'schen“ Base wurden etwa 5 Proc. einer zweiten isomeren Base vom Schmelzp. 98 bis 99,5° erhalten, deren Chlorhydrat von Salzsäure nicht aus der wässerigen Lösung gefällt wird. Diese bildete bei Behandlung mit Nitrit ein außerordentlich beständiges, in gelben Blättchen krystallisirendes Diazochlorid, wie es von Ikuta (Ann. Chem. 243, 281) beim p-Amidodiphenylamin beobachtet ist. Für die naheliegende Formel eines 4-Amido-4'-äthoxydiphenylamins ergaben sich außerdem folgende Anhaltspunkte. Das Chlorhydrat enthält 1 Mol. Salzsäure, bei der Acetylierung mit Eisessig entsteht ein Monoacetyl-derivat vom Schmelzp. 134°, erst beim Erhitzen mit Acetylchlorid ein Diacetylproduct vom Schmelzp. 175 bis 176°. Der Stickstoff ist, wie die Zusammensetzung des Diazochlorids zeigt, nur zur Hälfte diazotirbar; beim Erhitzen mit CS<sub>2</sub> bildet sich ein Sulfoharnstoff von der Formel (C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>C=S (Schmelzp. 155 bis 156°); beim Erhitzen mit *überschüssigem* Benzaldehyd bildete sich nur ein Monobenzylidenproduct vom Schmelzp. 109 bis 110°. Die ohnehin sehr wahrscheinliche Formel

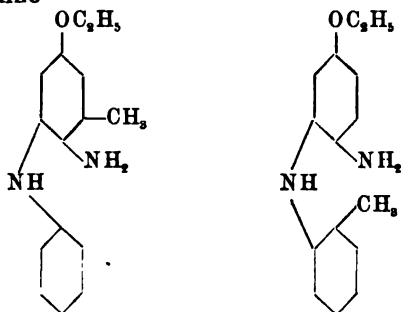


wurde durch Synthese sicher bewiesen. Das p-Oxydiphenylamin von Calm (Ber. 16, 2799) wurde äthylirt (Schmelzp. 73 bis 74°, Siedep. 348°) und das Aethoxydiphenylamin in sein Nitrosamin übergeführt (Schmelzp. 73 bis 74°), dieses nach Fischer und Hepp in das p-Nitrosoäthoxydiphenylamin umgelagert, schöne, grüne Blättchen vom Schmelzp. 150 bis 155°, und dieses schließlich nach Hancke (Ber. 19, 2991) zu p-Aethoxy-p-amidodiphenylamin reducirt, welches sich bei eingehendem Vergleich mit dem zweiten Reduktionsproduct des Benzolazophenetols identisch erwies, und als *p-Semidin* bezeichnet wird. Bei der Reduction des Benzolazophenetols entsteht also neben den „Spaltungsbasen“ Anilin und Phenetidin (25 Proc.), zu etwa 50 Proc. das o-Semidin, zu 5 Proc. das p-Semidin und etwa 20 Proc. sind verloren gegangen. Mg.

P. Jacobson. Untersuchungen über die Reduktionsproducte

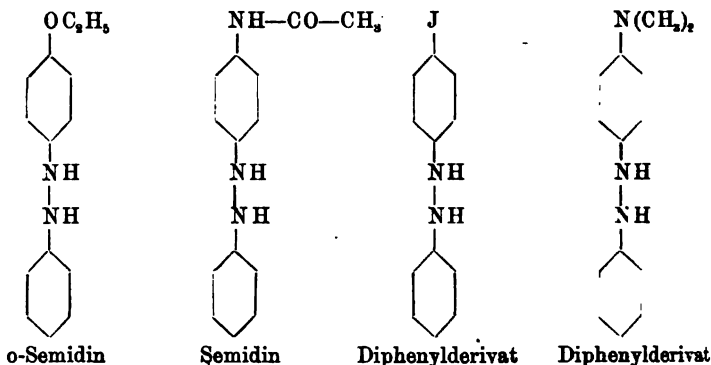
<sup>1)</sup> Ber. 26, 688—698.

von Azoverbindungen. IV.<sup>1)</sup> — Als P. Jacobson die fünf Monomethyl-derivate des Benzolazophenetols mit einem Ueberschuß von Salzsäurezinnchlorür behandelte, fand er, daß nur das Benzolazo-o-kresetol sich dem Benzolazophenetol analog verhält. Wie dieses liefert es als Hauptproduct ein Derivat des o-Amidodiphenylamins, ein o-Semidin, in kleiner Menge ein Derivat des p-Amidodiphenylamins, ein p-Semidin, und wird zu einem Drittel gespalten. Diesem am nächsten kommt in seinem Verhalten das m-Toluolazophenetol, nur daß hier das p-Semidin annähernd in gleicher Menge wie das o-Semidin auftritt. Das Benzolazo-m-kresetol dagegen und das o-Toluolazophenetol, welche beide Methyl in Orthostellung zur Azogruppe enthalten, liefern neben Spaltungsbasen ausschließlich p-Semidin; augenscheinlich, weil gegen die Anhäufung von drei Substituenten in Orthostellung, wie die o-Semidine



zeigen würden, ein Widerstreben herrscht. Das p-Toluolazophenetol wird unter analogen Bedingungen völlig in p-Toluidin und Phenetidin gespalten, die vollkommene Symmetrie des Moleküls scheint den Hydrazokörper bei heftiger Einwirkung des Reduktionsmittels zur Spaltung geneigt zu machen, während die gelinde Einwirkung von alkoholischem Zinnchlorür auf den Hydrazokörper ein o-Semidin erzeugt. Der *unsymmetrisch* gebaute Azokörper, das p-Toluolazo-o-kresetol, zeigt diese Vorliebe für Spaltung nicht mehr, trotzdem er zwei besetzte Parastellungen zur Azogruppe enthält. Durch stärkere Belastung eines symmetrisch substituierten Azokörpers an einem Ende des Moleküls, wie sie beim p-Toluolazobenzylphenol vorliegt, scheint die Symmetrie des Moleküls nicht genügend gestört zu werden, um die quantitative Entstehung der Spaltungsbasen zu verhindern. Das Verhalten der vier Hydrazokörper

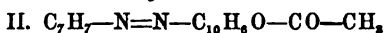
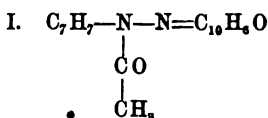
<sup>1)</sup> Ber. 26, 699—705.



zeigt, daß nicht nur die Stellung, sondern auch die Art der Substituenten für die Frage, ob Semidin, ob Diphenylderivat entsteht, von Bedeutung ist. Die erstere Art der Umlagerung wird durch indifferente, letztere durch stark positive oder negative Substituenten begünstigt.

*Mg.*

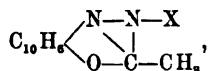
Rafael Meldola, Ernest M. Hawkins und Burl. Azokörper der Orthoreihe<sup>1)</sup>. — Meldola und Hawkins reducirten das Acetylderivat von p-Toluolazo- $\beta$ -naphtol (Schmelzp. 99°) von o-Toluolazo- $\beta$ -naphtol (Schmelzp. 235°), von Pseudocumuloazo- $\beta$ -naphtol mit Zinkstaub und Essigsäure, um die Frage zu beleuchten, ob diesen Derivaten von o-Oxyazokörpern die Formel eines Hydrazons (I) oder eines Azokörpers zukäme, z. B.



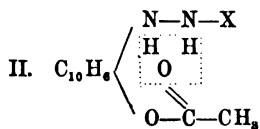
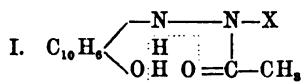
Goldschmidt und Brubacher (Ber. 24, 2300) glaubten diese Frage beim Benzolazo- $\beta$ -naphtol schon zu Gunsten der Hydrazonformel gelöst zu haben, da sie bei gelinder Reduction des Acetylproductes dieses Azokörpers Acetanilid und Amido- $\beta$ -naphtol erhielten. Verfasser zeigen nun, daß bei der Reduction oben genannter Acetylproducte mit Essigsäure und Zinkstaub neben einem Hydrazokörper sowohl das acetylierte Amin (Acet-p-toluidid, Schmelzp. 147°, Acet-o-toluidid, Schmelzp. 107°, Acetcumidid, Schmelzp. 163°) in sehr bedeutender Menge erhalten wurde, als auch, allerdings in viel geringerer Menge, jedes Mal Acetamido-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 923—938.

$\beta$ -naphtol entstanden war (Schmelzp. 234 bis 235°). Eine wiederholte Reduction des Acetylbenzolazo- $\beta$ -naphtols ergab, daß auch hier Acetamido- $\beta$ -naphtol gebildet war, allerdings in so kleiner Menge, daß es leicht übersehen werden konnte, noch weniger Acetamido- $\beta$ -naphtol ergab die Reduction des Acetyl-p-chlorazo- $\beta$ -naphtols, so daß die Menge des abnormen Reductionsproductes durch saure Substituenten zurückgedrängt, durch Methylgruppen im Benzolkern begünstigt zu werden scheint. Dementsprechend erreicht die Ausbeute bei dem Pseudocumolderivat den Höhepunkt 9 Proc. Die Annahme, daß dieses auffallende Resultat durch eine während der Reaction sich vollziehende Acetylierung zu erklären sei, wird durch den Nachweis hinfällig, daß die Essigsäure ohne jede Aenderung des Resultates durch Ameisensäure ersetzt werden kann. Da die Bildung des Acetamido- $\beta$ -naphtols neben acetyliertem Amin weder mit der Hydrazon-, noch mit der Azoformel stimmt, und dem Verfasser die Möglichkeit ausgeschlossen erscheint, daß eine Mischung beider Formen in den Acetylproducten vorliege, so greift er zu dem Behelf eines unbeständigen Zwischenproductes von der Formel



welches sowohl aus der einen, wie aus der anderen Form entstehen kann, wenn man aus den primär jedenfalls entstehenden Hydrazokörpern



Wasser austreten läßt. Als Analogie wird auf die Resultate der Reduction von Acetyl-o-nitrophenol hingewiesen (Böttcher, Ber. 16, 629, 1633), bei welcher die Acetylgruppe von Sauerstoff an Stickstoff wandert. Die Untersuchung hat also den Platz der Acetylgruppe nicht feststellen können. Die Untersuchung einer Base, welche aus Acetylbenzolazo- $\beta$ -naphtol durch Reduction mit Zinnchlorür und der berechneten Menge Salzsäure in der Kälte entsteht, und entweder ein Naphtylphenylderivat oder ein Semidin ist, wird in Aussicht gestellt. Mg.

R. Meldola and F. B. Burls. Note on a Meta-azo-Compound<sup>1)</sup>. — Nur die Azoverbindungen der Ortho- und Parareihe

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 262—263.



können als Hydrazone oder wirkliche Azoverbindungen aufgefaßt werden, nicht die Metaverbindungen, weil letztere keine chinonartige Bindung haben können. Nach Aufklärung der Constitution der Azoverbindungen der Metareihe kann neues Licht über die Constitution der organischen Farbstoffe und den Zusammenhang der Farbe mit der chinonartigen Bindung verbreitet werden. Für solche Untersuchungen sind nur Verbindungen vom Typus  $C_6H_4.OHN_2X$  zu verwenden ( $OH:N_2X = 1:3$ ), wo X ein ungesättigtes Kohlenwasserstoffradical ist. m-Amidophenol wurde bei Gegenwart von Salzsäure diazotirt und mit  $\alpha$ -Naphthylamin in salzsaurer Lösung combinirt. Das Gemisch wurde roth, mit Natriumacetat fiel *m-Phenolazo- $\alpha$ -naphthylamin* aus; orangefarbene Nadeln, die bei  $196^\circ$  schmelzen. Die Lösungen der Salze haben schön violette Färbung. Besitzt diese Verbindung die Hydrazonformel  $C_6H_4.OHNH.N:C_{10}H_7:NH$ , so muß man annehmen, daß sie bei Gegenwart von Säuren in die Azoverbindung  $C_6H_4.OHN:N:C_{10}H_7.NH_2$  übergeht, da sie gegen Säuren basisch reagirt und sich leicht diazotiren läßt. Das *Chlorhydrat* ist bronzefarben und giebt erst bei  $110$  bis  $120^\circ$  sein Krystallwasser ab unter Farbenumschlag in Dunkelgrün. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Gemisch von *Mono-* und *Diacetylverbindung*. Nur die Mono-verbindung ist in Alkalien löslich; goldgelbe Tafeln, die bei  $232$  bis  $235^\circ$  schmelzen. Die Diacetylverbindung schmilzt bei  $226^\circ$ . Die Lösungen beider Acetylverbindungen färben Stoffe orangegelb.

*Bru.*

Henry E. Armstrong. The action of bromine and azobenzene. A correction <sup>1)</sup>. — Es werden die Angaben über Werigo's Tetrabromazobenzol bestätigt.

*v. Lb.*

G. Oddo e G. Ampola. Su alcuni azocomposti misti <sup>2)</sup>. — Durch Einwirkung von  $\beta$ -Diazonaphtalinchlorid auf Natriumnitroäthan entstand *Naphtylazonitroäthan* in glänzendrothen Blättchen von erdbeerartigem Geruch, es schmilzt bei  $145^\circ$  unter Zersetzung. Die Substanz löst sich in Alkalien und giebt Salze. Löst man zu einer Lösung von Naphtylazonitroäthan in sehr verdünntem Alkali Natriumnitratlösung zufließen und säuert nach einiger Zeit mit Salzsäure an, so entstehen dunkelrothe, schöne Nadeln von  $\beta$ -*Naphtylazonitroso-nitroäthan*,  $C_{10}H_7N_2-C(NO).(NO_2).CH_3$ , welche bei  $141^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Durch Zusatz von Brom zu der alkoholischen Lösung von Naphtylnitroäthan fällt ein Niederschlag, der aus Alkohol in goldgelben Blättchen

<sup>1)</sup> Chem. News 68, 255. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 237–244.

vom Schmelzp. 168° krystallisirt, in Alkalien unlöslich ist und als *β-Naphtylazobromnitroäthan* erkannt wurde. Andere Substitutionen mislangen. Das entsprechende *α-Naphtylazonitroäthan* bildet zunächst ein schwer zu reinigendes Harz. Rein ist es in rothen Blättchen vom Schmelzp. 105 bis 106° krystallisirt. Reduktionsversuche an diesen Verbindungen haben noch keine Resultate ergeben.

v. Lb.

R. Nietzki und Rudolf Zehntner. Ueber Benzol- und Toluolazonaphtalin <sup>1)</sup>. — Nietzki und Zehntner stellten aus Benzolazo-*α*-naphtylamin das *Benzol-α-azonaphtalin* durch Eliminirung der Amidogruppe dar. Aus Weingeist krystallisirt, bildet es dunkelrothe Blättchen vom auffallend niedrigen Schmelzp. 63,5°. Es geht durch alkoholisches Schwefelammonium in das leicht oxydirbare, gelbliche Blättchen bildende *Benzolhydrazo-α-naphtalin* vom Schmelzp. 125° über, dessen Diacetylverbindung bei 264° schmilzt. Das hieraus durch Behandeln mit Säure erhaltene einzige Umlagerungsproduct, das *Diamidophenylnaphtalin*, schmilzt bei 64°, bildet, wie das analoge Benzidin, ein sehr schwer lösliches Sulfat und wurde durch sein Diacetylproduct (bei 285° schmelzende Nadeln) charakterisirt. Die aus dem Diamidophenylnaphtalin erhaltene Tetrazoverbindung liefert mit Phenolen, Aminen etc. Disazofarbstoffe, welche in der Nuance sowie in ihrer Verwandtschaft zur Faser zwischen den Benzidin- und Naphtidinfarbstoffen rangiren. Das in analoger Weise erhaltene *o-Toluol-α-azonaphtalin* krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rothen, bei 52° schmelzenden Blättchen, seine *Hydrazoverbindung* bei 107°, deren *Diacetylproduct* bei 252°. Das daraus durch Säuren erhaltene *Diamidotolylnaphtalin* schmilzt bei 76°, bildet ein schwer lösliches Sulfat und eine bei 261° schmelzende Diacetylverbindung. Die aus dem Diamidotolylnaphtalin erhaltenen Disazofarbstoffe sind in der Nuance bläustichiger, aber trüber als die des Tolidins und Benzidins, und sind ihnen an Verwandtschaft zur Faser unterlegen.

Mg.

J. F. Hewitt. Isomerie in der Azoreihe <sup>2)</sup>. — J. F. Hewitt giebt an, daß o-Chlorbenzolazophenol vom Schmelzp. 85° beim Erhitzen auf 80° eine Veränderung erleide, indem die feinen, gelben Nadeln sich *ohne Aenderung der Zusammensetzung* in einen hellrothen Körper vom Schmelzp. 96° verwandeln. Da sich diese Angabe später theilweise als irrig erwiesen hat, braucht von der von Hewitt angezogenen Erklärung keine Notiz ge-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 143—145. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2975—2978.

nommen zu werden. Beide Modificationen gaben das gleiche Acetat (Schmelzp. 100°), gelbe Nadeln, das gleiche Benzoat gelbe Nadelchen vom Schmelzp. 131°. Ein ähnlicher Farbenwechsel vollzieht sich, wenn man die braunvioletten Nadeln von m-Chlorbenzolazophenol auf 80° erhitzt. Sie werden hellgelb und schmelzen bei 135°. Das Acetat schmilzt bei 92°, das Benzoat bei 118°. Das p-Chlorbenzolazophenol (Schmelzp. 154°) zeigt dieses Verhalten nicht; sein Acetat schmilzt bei 160°, sein Benzoat bei 154°. *Mg.*

Ernst Täuber. Ueber Nitrooxy- und Nitroamidoazoverbindungen<sup>1)</sup>. — Ernst Täuber hat gefunden, daß sulfurirte Oxyazofarbstoffe, welche eine Nitrogruppe in o-Stellung zum Hydroxyl haben, durch Einwirkung von 20 bis 25 Proc. Ammoniak unter Druck bei 150 bis 160° ohne jede Nebenproducte in die entsprechenden Nitroamidoazokörper verwandelt werden. Die zur Ausführung dieser Reaction benöthigten o-Nitrooxyazokörper werden durch Nitrirung von Oxyazokörpern allemal dann erhalten, wenn der nicht hydroxylirte Benzolkern in Para- oder Metastellung zur Azogruppe einen Sulforest enthält. m-Nitro-p-oxyazobenzol-p-sulfosäure, schon von Griess durch Kuppeln von Diazosulfanilsäure mit o-Nitrophenol erhalten, wird besser durch Nitriren von p-Oxyazobenzolsulfosäure dargestellt, bildet, aus 10proc. HCl krystallisirt, flache, gelbe Nadelchen, die gegen Wärme empfindlich sind. Sie bildet in sauren Lösungen ein schwefelgelbes, krystallinisches Baryumsalz, in ammoniakalischer Lösung ein orangerotes, basisches Salz. Die entsprechende m-Sulfosäure entsteht aus p-Oxyazobenzol-m-sulfosäure durch Nitriren und schmilzt im Capillarrohr bei 235°. m-Nitro-p-amidoazobenzol-p-sulfosäure bildet ein dunkelblaues Krystallpulver, das im durchscheinenden Lichte granatroth erscheint. Das Ammonsaltz krystallisirt aus Wasser in röthlichgelben Blättchen. Die m-Nitro-p-amidoazobenzol-m-sulfosäure ist der p-Verbindung sehr ähnlich, das Ammonsaltz krystallisirt noch schöner in bräunlichgelben, bronzeglänzenden Prismen. Die aus Toluidinsulfosäuren dargestellten Homologen verhalten sich ähnlich. *Mg.*

O. N. Witt und Friedrich Mayer. Ueber Azoderivate des Brenzcatechins<sup>2)</sup>. — Die sogenannte „Griess'sche Regel“ sagt aus, daß von den Diaminen und Dioxybenzolen nur diejenigen der Combination mit Diazoverbindungen fähig sind, welche die Substituenten in Metastellung enthalten. Nachdem diese Regel schon durch Darstellung von schönen, normal constituirten Azo-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1872—1876. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1072—1076.

farbstoffen aus Naphtobrenzcatechin (O. N. Witt, D. R.-P. Nr. 49872, 49979) durchbrochen ist, beschreiben O. N. Witt und Friedrich Mayer solche aus Brenzcatechin. Das *Anilinazobrenzcatechin*,  $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_2$ , aus den Componenten in alkoholischer Lösung erhalten, existirt in drei Modificationen, die eine bildet tief granatrothe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer ( $165^\circ$ ); diese gehen beim schnellen Abkühlen der Lösung in prächtig goldglänzende Blätter einer sehr labilen Form über. Die dritte ist stabiler und bildet undeutliche, gelbe Krystalle vom Schmelzp.  $165^\circ$ . *p-Toluidinazobrenzcatechin*, tief kupferrothe, metallglänzende Krystallblättchen, schmilzt bei  $175^\circ$  unter Zersetzung. *p-Nitranilinazobrenzcatechin* bildet ein blutrothes Krystallmehl, und wurde in Form seines Diacetates, orange-rothe Nadeln oder granatrothe Drusen vom Schmelzp.  $126$  bis  $127^\circ$ , analysirt. *Sulfanilsäureazobrenzcatechin* bildet graugelbe Schuppen. Diese Farbstoffe lassen sich auch indirect aus Monobenzoylbrenzcatechin und Diazoverbindungen und nachherige Abspaltung der Benzoylgruppe erhalten. Das Monobenzoylbrenzcatechin wird aus 1 Mol. Brenzcatechin, 1 Mol. Benzoylchlorid durch Zufügen von Sodalösung erhalten und schmilzt bei  $130$  bis  $131^\circ$ . *Mg*.

Otto N. Witt und Eduard S. Johnson. Ueber Azoderivate des Hydrochinons<sup>1)</sup>. — Das Hydrochinon vereinigt sich wohl nur deshalb nicht mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, weil die Reaction in Folge der reducirenden Eigenschaften des Hydrochinons eine andere Richtung nimmt, dagegen lassen sich die gewünschten Azokörper leicht durch Verseifung ihrer Monobenzoylderivate darstellen, welche durch Combination von Monobenzoylhydrochinon mit Diazoverbindungen hergestellt werden. Monobenzoylhydrochinon, durch Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid auf die mit einem Witt'schen Rührer gerührte Lösung von 1 Thl. Hydrochinon und 2 Thln. Soda in 30 Thln. Wasser erhalten, bildet glasglänzende, farblose, flache Nadeln vom Schmelzp.  $162$  bis  $163^\circ$ . Die Combination mit Diazoverbindungen erfolgt, indem man die concentrirte wässerige Lösung derselben zu der alkoholischen Lösung der Benzoylverbindung hinzufügt und dann sodaalkalisch macht. Die so erhaltenen Benzoylfarbstoffe werden mit verdünntem alkoholischem Kali zu den gesuchten Azokörpern verseift. Anilinazohydrochinon-monobenzoat bildet orangerothe Nadelchen vom Schmelzp.  $110$  bis  $111^\circ$  (aus Methylalkohol). Anilinazohydrochinon, schimmernde, granatrothe Nadelchen, schmilzt bei  $145$  bis  $148^\circ$ . *p-Toluidin-*

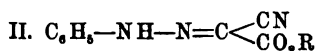
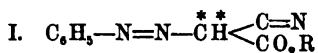
<sup>1)</sup> Ber. 26, 1908—1912.

azohydrochinon (grünlichschwarze, roth durchscheinende Nadeln vom Schmelzp. 168 bis 170,5°) wird aus dem orangegelben, nadligen Benzoat vom Schmelzp. 113 bis 115,5° erhalten. p-Nitranilin-azohydrochinon (Benzoat 195 bis 197°) stellt grofse, schwarze, diamantglänzende Tafeln vom Schmelzp. 185 bis 190° dar. Das o-Toluidinazohydrochinon bildet ein schwer lösliches Benzoat, wurde selbst nicht rein erhalten. Das Sulfanilsäureazohydrochinonbenzoat wurde in Form des gelbe Krystalle bildenden Ba-Salzes analysirt; das Na-Salz des freien Farbstoffes bildet einen roth-braunen krystallinischen Niederschlag. *Mg.*

W. Tarasenko. Krystallographische Notiz über das asymmetrische Azo-m-xylol<sup>1)</sup>. — Tarasenko's Messungen der Krystallform des Azo-m-xylols zeigen, daß dasselbe monosymmetrisch krystallisirt, während Armaschewsky es auf Grund richtiger, aber unvollständiger Messungen als rhombisch betrachtete. [Vergl. J. russ. phys.-chem. Ges. 19, 120 (1887).] *Mg.*

A. Haller und E. Brancovici. Ueber die Benzolazocyanessigester und ihre Analogen<sup>2)</sup>. — A. Haller und E. Brancovici beobachteten bei der Darstellung des Benzolazocyanessigesters durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die eiskalte, wässerige, alkalische Lösung von Cyanessigester neben dem gewöhnlichen Product (Product  $\alpha$ , gelbe Nadeln, Schmelzp. 124 bis 125°) noch eine zweite ( $\beta$ ) Modification, welche bei fractionirter Krystallisation in den Mutterlaugen verbleibt. Sie kann auch durch Erhitzen von  $\alpha$  durch mehrere Stunden in Xylol oder durch unvollständige Fällung der alkalischen Lösung von  $\alpha$  mit Säuren gewonnen werden, und bildet rein rhombische Tafeln vom Schmelzp. 85°. Durch Auflösen in Alkali und allmähliches Uebersättigen mit Säuren geht der Körper wieder in die Modification  $\alpha$  vom Schmelzp. 124 bis 125° über. Sein *Benzoylderivat* (Schmelzp. 158°), *Methylderivat* (Schmelzp. 57°), *Na-Salts* ( $C_{11}H_{10}N_3O_2Na \cdot 2H_2O$ , gelbes Pulver) sind nur in einer Modification bekannt. Das  $\alpha$ -Derivat des *Benzolazocyanessigsäuremethylesters* schmilzt bei 141° und geht beim Krystallisiren aus heifsem Alkohol zum Theil durch Massenwirkung des Aethylalkohols in das Derivat des *Aethylesters* (Schmelzp. 85°), zum Theil in seine  $\beta$ -Modification (Schmelzp. 115°) über. Das *Methylderivat* (121°) und Benzoylderivat entsprechen den Derivaten des Aethylesters. Für die Constitution dieser Körper kommen die Formel eines Azokörpers (I) und eines Hydrazons (II) in Betracht:

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 22, 77. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 116, 714—718.



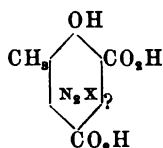
Für das gegenseitige Verhältniß dieser Isomeren wäre Stereoisomerie nach beiden Formeln als stereoisomere Hydrazene, sowie als stereoisomere Azokörper in Betracht zu ziehen, schliesslich könnte noch das unsymmetrische Kohlenstoffatom \*\* des Körpers von der Formel I die Ursache dieser Isomerie sein. Verfasser bemerken, daß M. Krückeberg<sup>1)</sup> übereinstimmende Beobachtungen publicirte. Die wenigen mitgetheilten, negativ verlaufenen Versuche gestatten keine Entscheidung für eine der Formeln, jedoch sind die Verfasser geneigt, die Löslichkeit beider(?) Modificationen in Alkali für einen Beweis für die Azo-, gegen die Hydrazonnatur beider Körper anzusehen. *Mg.*

F. Krückeberg. Weiteres zur Kenntniss des Benzolazocyanessigesters<sup>2)</sup>. — Eine von A. Haller und Brancovici erschienene Abhandlung<sup>3)</sup> über den gleichen Gegenstand veranlaßt den Verfasser, seiner früher<sup>4)</sup> veröffentlichten Notiz einige neue Beobachtungen hinzuzufügen. Die  $\alpha$ -Modification des *Benzolazocyanessigesters* besitzt den von Haller angegebenen Schmelzp. 125°; sein *Kaliumsalz*,  $\text{C}(\text{N}_2\text{KC}_6\text{H}_5)\text{CNCOOC}_2\text{H}_5$ , liefert durch Zersetzung mit der berechneten Menge Säure den bei 82° schmelzenden isomeren  $\beta$ -Aether. Der Körper vom Schmelzp. 106 bis 108° ist vielleicht ein Gemisch beider Isomeren. Das bereits beschriebene *Aethyl-* und das *Benzoylderivat* verhalten sich gegen Kalilauge verschieden; letzteres liefert unter Abspaltung von Benzoësäure das Kaliumsalz des Benzolazocyanessigesters, ersteres wird verseift zum Salz der *Aethylbenzolazocyanessigsäure*, welche bei 147° schmilzt. Wie die Benzoylverbindung verhält sich gegen Kalilauge auch das *Carboxäthyl*derivat. Die mit o-, bezw. p-Diazotoluolchlorid aus Cyanessigester erhaltenen Körper treten gleich der Benzolazoverbindung in zwei isomeren Formen auf.  $\alpha$ -o-Toluolazocyanessigester schmilzt bei 85°, die  $\beta$ -Verbindung bei 133°. Die entsprechenden p-Toluolderivate schmelzen bei 118° und 74°. *Hr.*

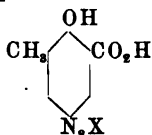
August Blank. Ueber die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure<sup>5)</sup>. — August Blank berichtet

<sup>1)</sup> Siehe vorst. Ref. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. 47, 591—592. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 116, 714. — <sup>4)</sup> J. pr. Chem. 46, 579. — <sup>5)</sup> Ber. 26, 602—604.

die Angabe des Franz. Pat. Nr. 221370, daß die  $\alpha$ -Oxyvitinsäure mit Diazoverbindungen glatt unter Bildung der m-Azofarbstoffe



reagire, vielmehr entstehen hierbei unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  Farbstoffe von der Formel



Die gleichen Farbstoffe entstehen durch Combination von Diazobenzolchlorid mit o-Kresotinsäure. Die Benzolazo-o-kresotinsäure sowie das Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf  $\alpha$ -Oxyvitinsäure schmelzen bei 198 bis 199°, goldglänzende Blättchen aus Benzol und Toluol. Aehnliches wurde schon früher beobachtet (Nietzki und Gudermann, Ber. 20, 1274; König, Ber. 23, 809). Mg.

Rohner. Herstellung neuer Farbstoffe, welche die Baumwolle ohne Beize färben<sup>1)</sup>. Franz. Pat. Nr. 222785 vom 26. December 1892. — Läßt man auf Tetrajodiphenyl oder Tetrajoditolyl m-Diäthylanilinsulfosäure im Verhältniß gleicher Moleküle einwirken, so entstehen Zwischenproducte, welche mit Naphtionsäure rothe Farbstoffe bilden. An Stelle der m-Diäthylanilinsulfosäure kann auch die m-Dimethylanilinsulfosäure gleichzeitig mit Laurent's  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäure auf die diazotirten Basen unter Bildung rother *substantiver Azofarbstoffe* einwirken. *Sd.*

## Hydrazine.

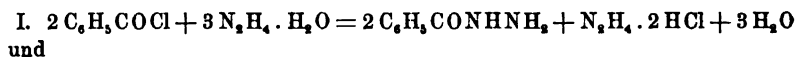
Th. Curtius<sup>2)</sup> machte Mittheilung von einer Reihe von ihm gemeinsam mit seinen Schülern durchgeführten, später ausführlich zu veröffentlichenden Arbeiten über das Hydrazin. Von den durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureamide, Chloride

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 183. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 403.

oder Aether unter Abspaltung von Ammoniak, Salzsäure oder Alkohol entstehenden *primären Säurehydrazinen* von der allgemeinen Formel  $\text{RCONHNH}_2$  wurde Benzoylhydrazin von G. Struve, die Mononitrobenzoylhydrazine von Trachmann, die Monoxy- und Amidobenzoylhydrazine von A. Struve, Succinyl-, Malonyl-, Oxalyl-, Formylhydrazin von Schoefer, Glycolylhydrazin von Schwan näher untersucht und ferner das Hydrazin der Essigsäure und Hippursäure von Kroeber, dasjenige der Acetursäure, Phtalursäure, Succinursäure, Fumarsäure, Anilidoessigsäure von Badenhausem dargestellt. Die *primären Säurehydrazine* sind farblose, feste, nicht flüchtige, gut krystallisirende, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Verbindungen. Die meisten bilden mit 1 Mol. Salzsäure beständige Salze. Der Imidowasserstoff ist durch Natrium oder Acetyl vertretbar. Mit Aldehyden und Ketonen condensiren die primären Säurehydrazine sich leicht zu in Wasser unlöslichen, tertiären Hydrazinen. Beim Erhitzen gehen sie im Gegensatz zu den primären Alkylhydrazinen nach der Gleichung:  $2\text{RCONHNH}_2 = \text{RCONHNHCOR} + \text{N}_2\text{H}_4$  in *secundäre symmetrische Hydrazine* von der allgemeinen Formel  $\text{RCONHNHCOR}$  über, welche sehr beständige, schwer lösliche, hoch schmelzende, farblose, wie eine Säure sich verhaltende Körper darstellen. Diesen secundären Hydrazinen sehr ähnlich ist das aus Phtalsäureanhydrid und Hydrazinhydrat entstehende Phtalylhydrazin. Die Hydrazine einbasischer Säuren geben beim Behandeln mit salpetriger Säure Säureäther des Azoimids, von denen A. Struve eine Reihe dargestellt hat. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Hydrazine zweibasischer Säuren entstehen dagegen secundäre symmetrische Hydrazine. Einige wenige Hydrazine ein- und zweibasischer Säure liefern mit salpetriger Säure Diazoverbindungen von der allgemeinen Formel  $\text{RCONHN}_2\text{OH}$ , welche von Badenhausem näher untersucht sind. Pflug untersuchte das Verhalten der Azoimide,  $\text{RCON}_3$ , gegen Reductionsmittel. Die Einwirkungsproducte von Acetessigäther, Benzoylessigäther, Acetobernsteinsäureäther und Diacetbernsteinsäureäther auf Hydrazinhydrat wurden von v. Rothenburg studirt, ferner die Pyridazolonderivate genannten Einwirkungsproducte von Hydrazinhydrat auf  $\gamma$ -Ketosäureäther untersucht. Blumer untersuchte das aus Hydrazinhydrat und Benzoin entstehende Benzoinhydrazin und Schrader endlich stellte eine Reihe Doppelsalze von Metallsulfaten und Metallchloriden mit Hydrazinsulfat bzw. Hydrazinchlorid dar. Das Hydrazinnitrat,  $\text{N}_2\text{H}_4\text{NO}_3\text{H}$ , in Wasser und die Verbindung  $\text{N}_2\text{OH}$  zu zerlegen, ist Schwan nicht gelungen. *Wt.*



R. v. Rothenburg<sup>1)</sup> berichtete über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf organische Halogenverbindungen. Er fand, dafs bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoylchlorid nach den Gleichungen:



aufser dem bei 112° schmelzendem *Benzoylhydrazin Hydrazinbichlorhydrat* vom Schmelzp. 198° und *Hydrazinmonochlorhydrat* vom Schmelzp. 89° gebildet wird. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Methyljodid entstand als einziges Reactionsproduct bei 220° schmelzendes *Diammoniumbijodid*,  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HJ}$ . Aethyljodid und Isoamyljodid wirken in ganz gleicher Weise auf Hydrazinhydrat unter Bildung von *Trihydrazinbijodhydrat*,  $3 \text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HJ}$ , ein, welches bei 90° schmelzende, grofse, stark hygroskopische Nadeln bildet. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzylchlorid wurde neben dem in prächtigen, farblosen, bei 89° schmelzenden Nadeln krystallisirenden *Diammoniummonochlorid*,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ , die Bildung von Dibenzyl, Stilben, Toluylen und Tolan nachgewiesen. Schliesslich wurde noch die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chloroform und Jodoform untersucht, wobei gefunden wurde, dafs Chloroform nicht mit Hydrazinhydrat reagirt, und Jodoform nur einer geringen Reduction zu unterliegen scheint.

Wt.

R. v. Rothenburg<sup>2)</sup> untersuchte das Verhalten des Hydrazinhydrats gegen die Nitro-, Nitroso- und Isonitrosogruppe. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf *Acetoxim* war *Dimethylketazin*<sup>3)</sup> im Reactionsproducte nicht nachweisbar. Dasselbe enthielt hauptsächlich *Dimethylmethylenhydrazin*<sup>4)</sup>; beim Schütteln mit Benzaldehyd wurde nur bei 93° schmelzendes Benzalazin isolirt. *Benzaldoxim* verhält sich gegen Hydrazinhydrat ganz analog; das Product ist frei von Benzalazin und zeigt den Geruch des Benzalhydrazins,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NNH}_2$ . *Nitrobenzol* wird durch Hydrazinhydrat zu Anilin reducirt. *p-Nitrosodimethylamin* verhält sich ebenso. Es bildet sich *p-Amidodimethylanilin* vom Schmelzp. 40°. Diphenylnitrosamin wird von Hydrazinhydrat zum gröfsten Theil zu asymmetrischem Diphenylhydrazin reducirt; in geringer Menge wird daneben Diphenylamin regenerirt. Die Versuche zeigen, dafs die Isonitrosogruppe durch Hydrazinhydrat im

<sup>1)</sup> Ber. 26, 865. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 2060. — <sup>3)</sup> JB. f. 1891, S. 1260. — <sup>4)</sup> JB. f. 1891, S. 1267.

Ueberschufs verdrängt und durch die Hydrazogruppe ersetzt wird, während die Nitroso- und Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt werden.

Wt.

C. Liebermann und A. Bistrzycki<sup>1)</sup> berichteten im Anschluß an frühere Untersuchungen<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Ammoniak und Hydrazin auf Opian- und Phtalaldehydsäure, wobei sie die aus der Opiansäure derivirenden dimethoxylirten Phtalazinverbindungen als *Opiazinverbindungen* bezeichneten. *Di-*

*methoxylphtalazon* (*Opiazon*),  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CO}-\text{NH}-, -\text{CH}=\text{N})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , erhielten sie durch Vermischen der heißen, concentrirten, wässerigen Lösungen von Opiansäure (3 Thle.), Hydrazinsulfat (2 Thle.) und wasserfreiem Natriumacetat (3 Thle.) in langen, allmählich verwitternden, bei circa 162° schmelzenden, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden, in Alkohol und Eisessig leicht, in kaltem Wasser nicht, in siedendem Wasser mäsig löslichen Nadeln. In concentrirter Salzsäure löst sich das Opiazon in der Kälte leicht auf und wird durch Wasser aus der Lösung wieder ausgefällt. In Kalilauge löst es sich zu einem öligen Kaliumsalz, welches beim Behandeln mit Jodmethyl in ein in Nadeln vom Schmelzp. 138° krystallisirendes Methylproduct übergeht. Fehling'sche Lösung reducirt das Opiazon auch beim Kochen nicht. *Acetylopiazon*,

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CONCOCH}_3, -\text{CH}=\text{N})$ , durch Kochen von Opiazon (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (4 Thle.) dargestellt, bildet aus Benzol krystallisirt bei 158 bis 159° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (1 Thl.) und Phosphoroxychlorid (1 Thl.) geht das Opiazon (1 Thl.) in das gelbe, bei 260° unter Zersetzung schmelzende, Krystallwarzen darstellende *Dichlor-*

*dihydroopiazin*,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CCl}_2\text{NH}, -\text{CH}=\text{N})$ , über, welches sich in Berührung mit Wasser in das schwach gelblich gefärbte, unlösliche, bei 152° unter vorherigem Erweichen schmelzende *Mono-*

*chloropiazin*,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(-\text{CCl}=\text{N}, \text{CH}=\text{N})$ , verwandelt. Werden die Lösungen von Opiansäure (3 Thle. in 80 Thln. Wasser), Hydrazinsulfat (2 Thle.) und krystallisirtem Natriumacetat (2 Thle. in 15 Thln. Wasser) nicht heiß vermischt, sondern gekocht, so erhält man neben dem Opiazon eine in Wasser unlösliche Verbindung: *Diopianhydrazonsäureanhydrid*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2[-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-, -\text{CO}-\text{O}-\text{CO}]\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2$ , welches als blendend weißes,

<sup>1)</sup> Ber. 26, 532. — <sup>2)</sup> JB. f. 1886, S. 1480 ff.; f. 1887, S. 2030; f. 1888, S. 1966; f. 1890, S. 1892 ff.; Ber. 24, 627 u. 25, 1984.

schweres, bei 225° schmelzendes, in Alkali unlösliches Krystallpulver gewonnen wird. Durch Vermischen der concentrirten, heißen, wässrigen Lösungen äquimolekularer Mengen Phthalaldehydsäure

und Hydrazinacetat wird das *Phthalazon*,  $C_6H_4(-\overline{CONH}, -\overline{CH=N})$ , in glänzenden, langen, wasserfreien, schon bei 100° in kleinen Prismen sublimirenden, bei 183 bis 184° unter vorherigem Erweichen schmelzenden, in Alkohol, Benzol und Wasser in der Wärme leicht löslichen Nadeln erhalten. *Phthalazonsilber*,  $C_6H_4$

$(-\overline{CONAg}, -\overline{CH=N})$ , durch Versetzen einer warmen, wässrigen Phthalazonlösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gewonnen, krystallisirt aus Benzol in kleinen, bei 132 bis 133° schmelzenden Prismen. Durch Vermischen kalt gesättigter Lösungen von Phthalaldehydsäure (2 Mol.) und Hydrazinacetat (1 Mol.) erhält man, an Stelle des Phthalazons, *Diphtalaldehydhydrazonsäure*,  $C_6H_4(-\overline{COOH}, -\overline{CH=N})(N=\overline{CH-}, \overline{HOOC-})C_6H_4$ , in schwach gelblichen, mikro-

skopischen, in den üblichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslichen, bei 211° schmelzenden Nadeln. Sie reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht und wird beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Phthalaldehydsäure in Phthalazon übergeführt. Das *Silbersalz* ist ein flockiger Niederschlag. — Beim zwei- bis dreitägigen Erhitzen von Opiansäure mit wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° entstehen zwei Verbindungen, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig trennen lassen. Das in Eisessig unlösliche *Bisdimethoxyl-m-indolon*,  $[(CH_3O)_2C_6H_3$

$(-\overline{C[OH]}, -\overline{CN})][(\overline{NC-}, \overline{C[OH]-})C_6H_2(OCH_3)_3]$ , bildet gelbe, über 340° sich zersetzende, in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief rosenrother Farbe und schöner Fluorescenz lösen, welche Lösung in Berührung mit Salpetersäure oder Chromsäure sich prächtig königsblau färbt. Das neben dem Bisdimethoxylmetaindolon entstehende, in Eisessig lösliche *Tetramethoxyldihydrodiphtalylidiimid*,

$[C_6H_2(OCH_3)_2(-\overline{CO-NH}, -\overline{CH})][(\overline{CH-}, \overline{NH-CO-})C_6H_2(OCH_3)_3]$ , krystallisirt in kleinen, hellgelben, bei 249° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Bei dem sechs- bis achtstündigen Erhitzen von Phthalaldehydsäure mit methylalkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 160° entstehen ebenfalls zwei Verbindungen, von denen

das *Bis-m-indolon*,  $[C_6H_4(-\overline{C}, -\overline{C[OH]=N})][\overline{[N=C(OH)-}, \overline{C-}]C_6H_4]$ ,

in Eisessig unlöslich, in mikroskopischen Prismen erhalten wird, die bei 330° noch nicht schmelzen und sich mit gelber Farbe ohne Fluorescenz in concentrirter Schwefelsäure lösen, welche Lösung durch Salpetersäure nicht blau, sondern schmutziggelb gefärbt wird. Das neben dem Bismetaindolon entstehende *Dihydro-*

*diphtalylidiimid*,  $[C_6H_4(-CO-NH, -CH)] [(CH-, NH-CO-)C_6H_4]$ ,

krystallisirt aus Eisessig in fast farblosen, in heifsem Alkohol ziemlich leicht löslichen, bei 284° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Diese hier beschriebenen beiden Verbindungen entstehen nicht beim Erhitzen von Diphtalyl mit methylalkoholischem Ammoniak auf 160°, sondern an ihrer Stelle wurde das von Graebe und Schmalzigang<sup>1)</sup> und von Graebe und Guye<sup>2)</sup> dargestellte Diphtalylmonoimid erhalten.

Wt.

Siro Grimaldi<sup>3)</sup> stellte einige Salze des Phenylhydrazins und des  $\alpha$ -Methylphenylhydrazins dar. Er erhielt das *Phenylhydrazinjodhydrat*,  $C_6H_5NHNH_2.HJ$ , durch Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff in eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin und auch durch Neutralisiren von Phenylhydrazin mit einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure und endlich durch Zersetzen von phenylhydrazinschwefligsaurem Natrium mit Jodwasserstoffsäure. Dasselbe krystallisirt in weissen, glänzenden, sich leicht zersetzenden, in Wasser, Alkohol, Aceton und Aether leicht, in Petroläther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und concentrirter Jodwasserstoffsäure nicht löslichen, bei 120 bis 122° unter Zersetzung schmelzenden Tafelchen oder Nadeln. Es reducirt Silber-, Gold-, Platin-, Kupfer- und Quecksilbersalzlösungen und besitzt, ebenso wie das Phenylhydrazinchlorhydrat, die Eigenschaft, mit Ketonen und Aldehyden Hydrazone, mit Zucker Osazone zu bilden. Mit Jodkalium und Jodmagnesium bildet es Doppelsalze von den Formeln  $C_6H_5N_2KHJ_2$  und  $2(C_6H_5N_2)MgH_2J_4$ . Das einmal durch Neutralisation von Phenylhydrazin mit Fluorwasserstoffsäure und dann auch durch Doppelzersetzung von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Fluorsilber dargestellte *Phenylhydrazinfluorhydrat*,  $C_6H_5NHNH_2.HFl$ , bildet weisse, perlmutterglänzende, in Wasser und Alkohol leicht, in Petroläther, Aether und concentrirter Fluorwasserstoffsäure nicht lösliche, sublimirbare Tafeln. In wässriger Lösung reducirt es schon in der Kälte Kupfer-, Silber-, Gold-, Platin- und Quecksilbersalzlösungen,

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, S. 1647. — <sup>2)</sup> JB. f. 1886, S. 1529. — <sup>3)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 483.

giebt mit Ketonen und Aldehyden Hydrazone und mit Glucose ein in gelben, feinen, bei  $205^{\circ}$  schmelzenden Nadeln krystallisirendes, dem Phenylglucosazon analoges Osazon. Das aus Fluorkalium und Phenylhydrazinfluorhydrat gewonnene *Phenylhydrazinfluorhydratfluorkalium*,  $C_6H_5.NHNH_2.HFl.KFl$ , stellt weiße, glänzende, an der Luft sich rasch färbende, in Wasser leicht lösliche Tafelchen dar. Das analog dargestellte *Phenylhydrazinfluorhydratfluornatrium*,  $C_6H_5.NHNH_2.HFl.NaFl$ , krystallisiert in weißen, an der Luft sich rasch verändernden, in Wasser leicht löslichen, glänzenden Tafeln. Das *Phenylhydrazinfluorhydratfluorlithium*,  $C_6H_5.NHNH_2.HFl.FlLi$ , bildet ebenfalls weiße, glänzende, an der Luft sich rasch verändernde, in Wasser lösliche Tafeln. Das *Phenylhydrazinfluorhydratfluormagnesium*,  $2(C_6H_5.N_2)MgH_2Fl_4$ , verhält sich den anderen beschriebenen Salzen ganz analog.  $\alpha$ -Methylphenylhydrazinfluorhydrat,  $C_6H_5.N(CH_3)NH_2.HFl$ , durch Neutralisieren einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin mit einer concentrirten, ebenfalls alkoholischen Lösung von Fluorwasserstoffsäure dargestellt, wird in weißen, perlmutterglänzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether, Ligroin und concentrirter Fluorwasserstoffsäure nicht löslichen, an der Luft und am Lichte sich rasch verändernden Tafeln erhalten. Es reducirt Kupfersulfat-, Silbernitrat- und Gold- und Platinchloridlösung. Wt.

H. Schjerner<sup>1)</sup> beschrieb einige Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magnesiumgruppe. Er erhielt *Zinkphenylhydrazinsulfat*,  $Zn(C_6H_5.N_2H_3)_2SO_4.H_2O$ , durch Versetzen einer Lösung von 5 g krystallisirtem Zinksulfat in 600 ccm kochendem Wasser mit 5 g Phenylhydrazin in farblosen oder ganz schwach gelblich gefärbten, zu Tafeln vereinigten, anscheinend monoklinen Nadeln, welche sich an der Luft leicht röthlich färben. 1 Thl. Salz löst sich bei  $19,5^{\circ}$  in 188 Thln. Wasser, in der Hitze ist es sehr viel löslicher. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen auf  $105^{\circ}$  verliert es 1 Mol. Krystallwasser und wird bei  $170^{\circ}$  zersetzt. Schwefelwasserstoff fällt aus dem Salz Schwefelzink aus; Fehling'sche Lösung wird von demselben schon in der Kälte reducirt. Die wässrige Lösung des Salzes vermag einige Proteinstoffe zu fällen, welche von Zinksulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt werden. In analoger Weise wurde *Cadmiumphenylhydrazinsulfat*,  $Cd(C_6H_5.N_2H_3)_2SO_4.H_2O$ , durch Versetzen einer Lösung von 8 g krystallisirtem Cadmiumsulfat in

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 80.

900 ccm kochendem Wasser mit 6 g Phenylhydrazin erhalten. Dasselbe krystallisiert in farblosen, an der Luft gelblich werdenden, sich Würfeln nähernden Rhomboëdern, die in Alkohol und Aether nicht, in heissem Wasser sehr leicht löslich sind. Bei 17° löst sich 1 Thl. Salz in 312 Thln. Wasser. Beim Erhitzen auf 105° verliert das Salz 1 Mol. Krystallwasser und bei 150° wird es zersetzt. Gegen Schwefelwasserstoff und Fehling'sche Lösung verhält es sich wie das Zinksalz. *Nickelphenylhydrazinsulfat*,  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , durch Behandeln einer Lösung von 10 g krystallisiertem Nickelsulfat in 500 ccm kochendem Wasser mit 8 g Phenylhydrazin gewonnen, bildet anscheinend monokline, hellgrüne, in siedendem Wasser leicht lösliche, bei ca. 180° sich zersetzende Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 17° in 862 Thln. Wasser. Das ebenso dargestellte *Kobaltphenylhydrazinsulfat*,  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ist ein hellrothes, krystallinisches, bei ca. 160° sich zersetzendes Pulver. 1 Thl. Salz löst sich bei 17° in 270 Thln. Wasser. Das durch Behandeln einer Lösung von 10 g krystallisiertem Mangansulfat in 500 ccm siedendem Wasser mit 9 g Phenylhydrazin erhaltene *Manganphenylhydrazinsulfat*,  $\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , stellt ein farbloses oder ganz schwach gelblich gefärbtes, krystallinisches Pulver dar, welches beim Erhitzen auf 100° unverändert bleibt, dagegen bei längerem Erhitzen auf 110° und schnellerem Erhitzen auf 150° Zersetzung erleidet. 1 Thl. Salz löst sich bei 16° in 55 Thln. Wasser. Das endlich durch Behandeln einer Lösung von 10 g krystallisiertem Ferrosulfat in 500 ccm siedendem Wasser mit 8 g Phenylhydrazin dargestellte *Ferrophénylhydrazinsulfat*,  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , bildet zu Tafeln vereinte, farblose, anscheinend monokline Krystalle, die in siedendem Wasser und verdünnten Säuren leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich sind. 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 240 Thln. Wasser. Das Salz zersetzt sich schon bei ca. 70°. Gegen Schwefelammonium verhält es sich wie das reine Ferrosalz und gegen Fehling'sche Lösung ebenso wie das Zinksalz. *Wt.*

W. R. Hodgkinson und A. H. Coote. Note on the action of phenylhydrazine on mono- and dicarboxylic acids at elevated temperatures<sup>1)</sup>. — Bei der Einwirkung von Phenyllessigsäure auf Phenylhydrazin bei 120° entsteht nach Bülow die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Es treten aber daneben Zersetzungsproducte auf. Um die Zersetzung genauer zu untersuchen, liessen die Verfasser die Reaction bei 150° erfolgen und unterwarfen das

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 36—37.

Product der fractionirten Destillation. Es entstand neben Benzol und Anilin eine bei  $340^{\circ}$  siedende Verbindung der Formel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Eine ähnliche Versetzung des zuerst entstandenen Phenylhydrazids findet auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf o-Toluylsäure und auf Phenylpropionsäure, sowie auf zweibasische Säuren, z. B. Bernsteinsäure, statt. Der Stickstoff entweicht theils als solcher, theils als Ammoniak. *Bdl.*

A. Michaelis<sup>1)</sup> berichtet über die Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren auf Phenyl- und Tolylydrazin. Er theilte mit, daß analog dem von ihm und Hermens<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Succinylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin erhaltenen Phenyl-o-piperazon, von Creutz durch Erhitzen von Brenzweinsäurechlorid mit salzsaurem Phenylhydrazin in Benzol suspendirt, das *Phenylmethyl-o-piperazon*,  $(CH_2CHCONC_6H_5)(CH_2CONH)$ ,

dargestellt ist, welches bei  $204^{\circ}$  schmilzt und durch Essigsäureanhydrid leicht in die bei  $174^{\circ}$  schmelzende Acetylverbindung übergeführt wird. In gleicher Weise wurde von Klamroth durch Einwirkung von Dibromsuccinylchlorid auf salzsaures p-Tolylhydrazin in Benzol suspendirt eine in Blättern krystallisirende

*Verbindung* von der Formel  $(CHCONC_7H_7)(CHCONH)$ , dagegen

bei der Einwirkung von Fumarylchlorid auf salzsaures Phenylhydrazin oder Tolylydrazin nur nicht krystallisirende Körper erhalten. Phtalylchlorid wirkt auf salzsaures Phenylhydrazin unter Bildung von  $\beta$ -Phtalylphenylhydrazin ein. In analoger Weise erhielt Eiger aus Succinylchlorid und salzsaurem p-Tolylydrazin das schön krystallisirende *Tolyl-o-piperazon*,  $(CH_2CONC_7H_7)(CH_2CONH)$ .

Bei der Einwirkung von Succinylchlorid (1 Mol.) auf Acetylphenylhydrazin (2 Mol.) entsteht das *Acetyl- $\alpha$ -Succinylphenylhydrazin*,  $(C_6H_5NNHCOCH_3)(C_2H_4[CO])_2(C_6H_5NNHCOCH_3)$ ,

und wurde die entsprechende Verbindung vom Tolylydrazin, sowie die Derivate des Fumarphenyl- und -tolylhydrazins ebenfalls von Klamroth dargestellt.

*Wt.*

Th. Decev<sup>3)</sup> beschrieb einige von ihm dargestellte Oxalylverbindungen. Durch Einwirkung von Ammoniak oder Aminen

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2181. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 674. — <sup>3)</sup> J. pr. Chem. [2] 48, 78.

auf den Phenylhydrazid-Oxalester,  $(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)$ , erhielt er das *Oxaminsäurephenylhydrazid*,  $(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)(\text{CONH}_2)$ , in seideglänzenden, bei  $233^\circ$  schmelzenden Blättchen, die durch Anwendung von alkoholischem Methylamin gewonnene *Methylverbindung*,  $(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)(\text{CONHCH}_3)$ , in dünnen; silberglänzenden, bei  $186^\circ$  schmelzenden Prismen, und endlich durch Erhitzen des Phenylhydrazid-Oxalesters mit Anilin auf  $125^\circ$  die *Phenylverbindung*,  $(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)(\text{CONHC}_6\text{H}_5)$ , in kleinen, bei  $235^\circ$  schmelzenden Prismen. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert das Oxaminsäurephenylhydrazid ein bei  $224^\circ$  schmelzendes *Monoacetylderivat*,  $[\text{CONHN}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5][\text{CONH}_2]$ , welches aber nicht durch Entziehung von Wasser in ein Condensationsproduct  $[\text{CONHNC}_6\text{H}_5][\text{CON}=\text{CCH}_3]$  umgewandelt werden konnte.

Durch Einwirkung von Harnstoff und Thioharnstoff auf den Phenylhydrazid-Oxalester bei 140 bis  $150^\circ$  entstehen die *Phenylhydrazide der Oxalur- resp. Thiooxalursäure*, von denen ersteres,  $(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)(\text{CONHCONH}_2)$ , gegen  $223^\circ$  schmelzende Prismen, letzteres,  $(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)(\text{CONHCSNH}_2)$ , bei  $175^\circ$  schmelzende Nadelchen bildet. Das bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Phenylhydrazid-Oxalester sich bildende ölige Product giebt mit Ammoniak zunächst das haarfeine Krystalle vom Schmelzp.  $236^\circ$  darstellende *Amid*,  $(\text{CO}-\text{N}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{CONH}_2)$ . Erst bei  $170^\circ$  wird das zweite Aethoxyl durch Amid ersetzt unter Bildung des in Blättchen krystallisirenden *Körpers*  $(\text{CO}-\text{N}_2\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2)(\text{CONH}_2)$ , welcher oberhalb  $300^\circ$  schmilzt. Schliesslich sei noch bemerkt, dass bei der Einwirkung von Aethoxylylchlorid auf Oxymethan ausser dem Aethoxylyloxaminsäureester noch der sogenannte P-Cyankohlensäureester entsteht, dessen Bildung auf die wasserentziehende, resp. polymerisirende Wirkung des Aethoxylylchlorids und des Chlorwasserstoffs zurückzuführen ist. Wt.

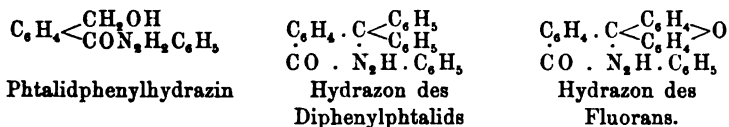
Richard Meyer und Erich Saul. Ueber das Verhalten des Phenylhydrazins zu Lactonen<sup>1)</sup>. — Wie W. Wislicenus<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Ber. 20, 1271—1276. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 1201 ff.



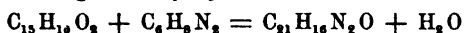
nachgewiesen hat, bildet Phenylhydrazin mit Phtalid und Valerolacton, abweichend von den Aldehyden und Ketonen, Additionsproducte, welche durch Erwärmen mit Säuren und Alkalien leicht in ihre Componenten gespalten werden können. Das zu den Lactonen gehörende *Fluoran* verhält sich anders, da es beim Siedepunkt des Phenylhydrazins mit diesem ein *Condensationsproduct*,  $C_{26}H_{18}N_2O_2$ , bildet. 1 Thl. Fluoran und  $1\frac{1}{2}$  Thle. Phenylhydrazin werden auf einer kleinen Flamme einige Stunden in schwachem Sieden erhalten. Bei Entfernung der Flamme erstarrt das Product der Reaction krystallinisch. Beim Auskochen mit Alkohol bleibt die entstandene Hydrazinverbindung als weißes Krystallpulver zurück. Sie krystallisirt aus heißem Xylol in farblosen Nadeln, welche bei 285 bis 287° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur Schwefelsäurelösung tritt nach einigem Stehen eine schöne, kirschrothe Färbung auf. Durch Kochen mit verdünnten Säuren und Alkalien wird die Substanz nicht verändert. In gleicher Weise giebt das *Diphenylphtalid* mit Phenylhydrazin bei dessen Siedepunkt ein *Condensationsproduct*,  $C_{26}H_{22}N_2O_2$ . Das Reactionsproduct, welches eine zähe Masse bildet, wird mit Aether versetzt, wodurch eine hellgelbe, krystallinische Masse abgeschieden wird, welche aus Alkohol in kleinen farblosen Prismen vom Schmelzp. 230 bis 231° krystallisirt. Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure ist gelb ohne Fluorescenz, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien konnte keine Veränderung wahrgenommen werden. Die Wiederholung der Versuche von W. Wislicenus bezüglich der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalid bestätigte nach jeder Richtung hin die Angaben dieses Forschers. Die drei einander so nahe stehenden Lactone reagiren also mit Phenylhydrazin nicht in demselben Sinne, da Phtalid ein Additionsproduct, Fluoran und Diphenylphtalid dagegen Condensationsproducte unter Austritt von Wasser liefern. Es wurde diese auffallende Verschiedenheit noch weiter dadurch festgestellt, daß Fluoran und Diphenylphtalid bei langem Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade Hydrazinverbindungen gar nicht oder höchstens nur in Spuren liefern, während umgekehrt Phtalid bei längerem Kochen mit Phenylhydrazin keine Verbindung mit Hydrazin eingeht, da das Phtalidphenylhydrazin sich bei seinem Schmelzpunkte (173 bis 174°) zersetzt. Diese Versuche bestätigen die von V. Meyer ausgesprochene Ansicht, daß die Verbindungsfähigkeit eines Körpers

mit Phenylhydrazin nicht ebenso als genügender Beweis für seine Aldehyd- oder Ketonnatur gelten kann, wie seine Fähigkeit, mit Hydroxylamin ein Oxim zu bilden. Unter Annahme der von W. Wislicenus aufgestellten Formel für das Phtalidphenylhydrazin würde die Constitution der drei Körper die folgende sein:



Je nachdem man annimmt, daß bei der Bildung der Hydrazone nur die Amidgruppe des Phenylhydrazins, oder daß dessen Amid- und Imidgruppe je ein Wasserstoffatom für die Wasserbildung liefern, würden die obigen Formeln einen fünf- oder sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen Atomring in sich schließen. *Hr.*

J. Ephraim<sup>1)</sup> berichtete über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lactone<sup>2)</sup>. Er erhielt durch Erhitzen des von S. Gabriel<sup>3)</sup> zuerst beschriebenen Benzalphtalids mit der doppelten Gewichtsmenge Phenylhydrazin nach der Gleichung:



einen aus absolutem Alkohol in weißen, bei 171 bis 172° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper, welcher als (3)-Phenyl-

(1)-benzylphtalazon,  $\text{C}_6\text{H}_4(-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CO}-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)$ , be-

zeichnet und auch beim Kochen von Desoxybenzoin-o-carbonsäure mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten wird. *Wt.*

C. Schall<sup>4)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über die Dicarbobase von Wessel<sup>5)</sup> aus Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid, sowie über ringförmige Spaltungsproducte derselben. Er fand, daß die durch Vereinigung von 1 Mol. Phenylhydrazin mit 2 Mol. Carbodiphenylimid entstehende Dicarbobase von Wessel sich auch unter Ammoniakentwicklung beim Zusammenschmelzen von Diphenylguanidin mit Phenylhydrazin bildet und somit als *symmetrisches oder α-Diphenylformamidylphenylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}=[\text{C}(-\text{NHC}_6\text{H}_5, =\text{NC}_6\text{H}_5)]_2$ , bezeichnet werden kann, wobei der Complex  $\text{C}(-\text{NHC}_6\text{H}_5, =\text{NC}_6\text{H}_5)$  als Diphenylformamidyl bezeichnet wird. Die reine Dicarbobase schmilzt bei 204°, wird beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° völlig zersetzt und durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130°

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1376. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 1201 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, S. 971 ff.  
— <sup>4)</sup> Ber. 26, 1180. — <sup>5)</sup> JB. f. 1888, S. 1227 ff.

in eine *Monoacetylverbindung*,  $C_6H_5N(COCH_3)N=[C(-NHC_6H_5, =NC_6H_5)]_2$ , übergeführt, welche in feinen, seideglänzenden, bei  $174^\circ$  schmelzenden, in Eisessig und Chloroform leicht, in Alkohol, Benzol und Toluol ziemlich leicht löslichen Nadelchen krystallisiert und von alkoholischer Natronlauge glatt verseift wird. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf  $200^\circ$  und ebenso auch durch Erhitzen mit Benzoëssäureanhydrid und Sodalösung wird die Acetylverbindung in Acetanilid bzw. Benzanilid und einen Körper von der Formel  $C_{22}H_{18}N_4O_2$  gespalten, welcher letzterer farblose, durchsichtige, sechsseitige, bei  $170^\circ$  schmelzende Blättchen bildet und noch eine Acetylgruppe enthält. Durch Behandeln in Eisessiglösung mit Brom wird der Körper in ein farblose, feine, in heissem Benzol, Toluol, Xylol leicht lösliche, bei  $224$  bis  $225^\circ$  schmelzende Nadelchen bildendes *Tribromderivat*,  $C_{11}H_7Br_3N_4O(C_2H_5O)$ , übergeführt. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Acetylgruppe aus dem Körper abgespalten und eine *Nitroverbindung*,  $C_{20}H_{15}(NO_2)_2N_4O$ , in weissen, feinen, bei  $197,5^\circ$  schmelzenden und bei  $272^\circ$  sich unter Zersetzung verflüchtigenden Nadeln gebildet. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf  $150$  bis  $180^\circ$  wird der bei  $170^\circ$  schmelzende Körper ebenfalls entacetyliert und ein Körper  $C_{20}H_{16}N_4O$  in seideglänzenden, oft  $\frac{1}{2}$  cm langen, bei  $300^\circ$  sich noch nicht zersetzenden, bei  $161^\circ$  schmelzenden, in Chloroform, Benzol, Toluol sehr leicht löslichen Nadeln erhalten. Derselbe zeigt keine basischen Eigenschaften, reagiert nicht mit Hydroxylaminchlorhydrat, Phenylhydrazin, Phenylsenfölsäure und Salzsäure, giebt aber eine in braunen Nadeln krystallisirende *Pikrinsäureverbindung*,  $C_{30}H_{16}N_4O \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ . Derselbe giebt ferner ein bei  $217^\circ$  schmelzende Nadeln bildendes *Tribromderivat*,  $C_{20}H_{13}Br_3N_4O$ , ein orangefarbige, bei  $363^\circ$  schmelzende Nadeln darstellendes *Trinitroderivat*,  $C_{20}H_{13}(NO_2)_3N_4O$ , sowie ein rothe, bei  $253^\circ$  schmelzende Täfelchen bildendes *Dinitroderivat*,  $C_{20}H_{14}(NO_2)_2N_4O$ . Die *Monobenzoylverbindung der Dicarbobase* ( $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -di-diphenylformamidylphenylhydrazin),  $C_6H_5N(COC_6H_5)N=[C(-NHC_6H_5, =NHC_6H_5)]_2$ , entsteht beim Zusammenschmelzen der Dicarbobase (5 g) mit Benzoëssäureanhydrid (14 g) bei  $140$  bis  $150^\circ$  und stellt feine, bei  $149^\circ$  schmelzende, in Ligroin und Aether sehr schwer lösliche Nadeln dar. Durch alkoholische Kalilauge wird sie glatt verseift und durch Erhitzen mit Benzoëssäureanhydrid und Soda in ein *monobenzoylirtes Spaltungsproduct*,  $C_{20}H_{16}N_4O(C_7H_5O)$ , umgewandelt, welches in charakteristischen, breiten, sechsseitigen, bei  $172^\circ$  schmelzenden, in Eisessig, Chloro-

form, heißem Benzol und Xylol leicht löslichen Nadeln krystallisiert, und bei der Entbenzoylirung mittelst Salzsäure den oben beschriebenen Körper  $C_{20}H_{16}N_4O$  vom Schmelzp.  $161^\circ$  giebt. Das monobenzoilylirte Spaltungsproduct giebt mit Brom ein *Monobromderivat*,  $C_{20}H_{14}BrN_4O(C_7H_5O)$ , welches in weissen, bei  $154^\circ$  schmelzenden, in Aether, Benzol, Xylol, Chloroform und Eisessig leicht löslichen Flocken erhalten wird, und mit Salpetersäure einen *Dinitrokörper*,  $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N_4O(C_7H_5O) \cdot C_7H_4O_2$ , welcher Krystallessigsäure enthaltende, in Aether, Benzol, Xylol, Chloroform und Eisessig leicht lösliche, bei  $130^\circ$  schmelzende, bei  $131$  bis  $136^\circ$  stark aufschäumende, bei  $140^\circ$  wieder fest werdende und jetzt bei  $200^\circ$  schmelzende, gelbe Flocken darstellt. Schliesslich wurde noch durch Erhitzen der Wessel'schen Dicarbobase mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf  $100$  bis  $150^\circ$  ein *Methylierungsproduct*,  $C_6H_5N(CH_3)N[-C(CH_3)=NC_6H_5, -C(NHC_6H_5)=NC_6H_5] \cdot HJ$ , erhalten und zwar in zwei Modificationen, in gelben Nadeln oder weissen Blättchen, welche beide bei  $258$  bis  $260^\circ$  schmelzen, und wovon die weissen Blättchen beim Schmelzen in die gelben Nadeln verwandelt werden, welche sich aber nicht wieder in die weissen Blättchen zurückverwandeln lassen. Die weissen Blättchen sind nur in Eisessig löslich, die gelben Nadeln dagegen in heißem Alkohol, Benzol, Xylol und Eisessig leicht löslich. Beim Erwärmen der beiden Modificationen mit concentrirter Alkalilauge entsteht aus beiden ein jodfreier Körper,  $C_{23}H_{27}N_5$ , welcher ein gelbes Pulver darstellt und beim Digeriren mit warmer, verdünnter Salzsäure ein salzsaures Salz,  $C_{23}H_{27}N_5 \cdot HCl$ , liefert.

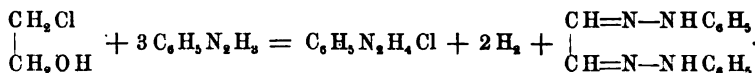
Wt.

C. D. Harries<sup>1)</sup> berichtete über die Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenylhydrazin. Er erhielt beim Erhitzen von (1 Mol.) Aethylenbromid mit (3 Mol.) Phenylhydrazin unter Verdünnung mit dem siebenfachen Volumen Alkohol zwei isomere *Diäthylentriphenylhydrazine*,  $(C_2H_5)_2NNHC_6H_5(NHNNHC_6H_5)_2$ . Der eine Körper krystallisiert aus Alkohol in schönen, stumpf abgeschnittenen, langen Prismen von glänzend weißer Farbe, schmilzt bei  $179$  bis  $180^\circ$ , ist in heißem Benzol leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich, besitzt nur schwach basische Eigenschaften und reducirt Fehling'sche Lösung schwach, Silberlösung stärker. Das sehr leicht lösliche *salzsaure Salz* wird schon durch Wasser zersetzt. Das *Platindoppelsalz* bildet grobe, dunkelrothe Prismen. In Salpetersäure löst sich der Körper mit charakteristischer tief-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1865.

blauer Farbe. Bei der Reduction desselben mit Zinkstaub und Salzsäure wird Anilin und Ammoniak abgespalten. Die isomere Verbindung zeigt genau die gleichen Eigenschaften wie der eben beschriebene Körper, nur ist sie in allen Lösungsmitteln löslicher und schmilzt bei 167 bis 168°. Wird das Gemisch von Phenylhydrazin, Aethylenbromid und Alkohol zu lange erhitzt, so erhält man einen in langen, hellbraunen, bei 179 bis 180° schmelzenden Spiessen krystallisirenden Körper, welcher mit Salpetersäure keine blaue Färbung giebt und wahrscheinlich aus dem Diäthylentriphenylhydrazin durch Ammoniakabspaltung entstanden ist. Wt.

Ugo Alvisi. Ueber die Wirkung von Phenylhydrazin auf Aethylenchlorhydrin<sup>1)</sup>. — Die erwartete Verbindung mit einem Ringe aus zwei Radicalen CH und zwei Stickstoffatomen wurde nicht erhalten; die Reaction verlief vielmehr nach der Gleichung:



Die Producte sind chlorwasserstoffsaurer Phenylhydrazin, Ammoniak und Anilin als Reductionsproducte eines Theiles des Phenylhydrazins durch entstehenden Wasserstoff, und das *Osazon* des *Glyoxals*<sup>2)</sup>. O. H.

J. T. Hewitt<sup>3)</sup> hat seine Untersuchungen<sup>4)</sup> über *gechlorte Phenylhydrazine* fortgesetzt. Er erhielt das *o*-*Monochlorphenylhydrazinsulfat*,  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNHNH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , durch Behandeln des Hydrazins in ätherischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in feinen, farblosen, bei 110° schmelzenden Nadeln. Das *Oxalat* krystallisirt ebenso, das *Nitrat* dagegen nicht gut. Beim Erhitzen von *o*-Monochlorphenylhydrazin mit Biuret wurde kein gut charakterisirtes Urazolderivat erhalten. Der Schmelzpunkt des *Aethyläthers des Brenztraubensäure-o-chlorphenylhydrazons*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}-\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , wurde früher (l. c.) zu 168° angegeben, derselbe liegt aber bei 68°. Die Verbindung wird am besten durch drei- bis vierstündiges Erhitzen des Brenztraubensäurehydrazons (1 Thl.) mit absolutem Alkohol (9 Thln.) und concentrirter Schwefelsäure (1 Thl.) auf dem Wasserbade erhalten und ist leicht löslich in Alkohol, dagegen unlöslich in Alkalien und Ammoniak. Das *m*-*Monochlorphenylhydrazin*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNHNH}_2$  [Cl:NH=1:3], wurde schon von Willgerodt und Mühe<sup>5)</sup> dar-

<sup>1)</sup> Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, I, 219—223; Gazz. chim. ital. 23, II, 529. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, S. 1030, 1624; f. 1886, S. 1078. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 63, 868. — <sup>4)</sup> JB. f. 1891, S. 1270 ff., siehe auch daselbst, S. 1272 (Willgerodt). — <sup>5)</sup> JB. f. 1891, S. 1284 ff.

gestellt. Das *Chlorhydrat*, welches in Tafeln zu krystallisiren scheint, erscheint aber unter dem Mikroskope als aus Gruppen von Nadeln bestehend. Das *Sulfat*,  $(C_6H_4ClNHNH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ , bildet farblose Nadeln, das *Nitrat*,  $C_6H_4ClNHNH_2 \cdot HNO_3$ , feine, farblose, bei  $150^\circ$  sich bräunende und bei  $175^\circ$  sich völlig zersetzende Nadeln. *m-Monochlorphenylsemicarbazid*,  $C_6H_4ClNHNHCONH_2$ ,  $[Cl:NH=1:3]$ , durch Versetzen des Chlorhydrats in concentrirt wässeriger Lösung mit Kaliumcyanat dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen, bei  $155^\circ$  schmelzenden Prismen oder Tafeln und ist in Alkohol und Eisessig leicht, in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff nicht löslich. *m-Monochlorphenylphenylthiosemicarbazid*,  $C_6H_4ClNHNHCSNHC_6H_5$ , wird durch Behandeln von *m-Monochlorphenylhydrazin* mit Phenylthiocarbimid in ätherischer Lösung in langen, farblosen, bei  $138$  bis  $139^\circ$  schmelzenden Nadeln erhalten. Das durch Erhitzen von *m-Monochlorphenylhydrazin* mit Biuret gewonnene *m-Monochlorphenylurazol*,  $C_6H_4ClN(-N-CO-, -NH-CO-)NH$ , bildet kleine, schwach gelb gefärbte, bei  $227^\circ$  schmelzende, in Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliche, in Alkohol, Eisessig und Alkalien lösliche Krystalle. Das *Benzaldehyd-m-chlorphenylhydrazon*,  $C_6H_4ClNHN=CHC_6H_5$ , durch Behandeln von *m-Monochlorphenylhydrazinchlorhydrat* mit Benzaldehyd und Ammoniak im Ueberschufs dargestellt, krystallisirt in feinen, farblosen, an der Luft sich roth färbenden, bei  $133$  bis  $134^\circ$  schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln. Das auf Zusatz von Brenztraubensäure zu einer wässerigen Lösung des *m-Monochlorphenylhydrazinchlorhydrats* gewonnene *Brenztraubensäure-m-chlorphenylhydrazon*,  $C_6H_4ClNHN=C(CH_3)COOH$ , erscheint in feinen, bei  $163^\circ$  schmelzenden, in Alkohol, Aether, Alkalien und Ammoniak leicht, in Wasser nicht löslichen Nadeln. Der *Aethyläther*,  $C_{11}H_{13}N_2ClO_2$ , schmilzt bei  $82^\circ$  und ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Den Schmelzpunkt des ebenfalls schon von Willgerodt (l. c.) dargestellten *p-Monochlorphenylhydrazins*,  $C_6H_4ClNHNH_2$ ,  $[Cl:NH=1:4]$ , den derselbe zu  $83^\circ$  angiebt, fand Hewitt bei  $90^\circ$ . Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwer löslich. Das analog der *m-Verbindung* gewonnene *p-Monochlorphenylsemicarbazid*,  $C_6H_4ClNHNHCONH_2$ , krystallisirt in schönen, bei  $233$  bis  $234^\circ$  schmelzenden, in Alkohol und Eisessig leicht, in heissem Wasser etwas, in kaltem Wasser, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff nicht löslichen Tafeln. Das durch Vermischen einer Lösung von *p-Monochlorphenylhydrazin*

mit Benzaldehyd und Zusatz von Natriumacetat dargestellte *Benzaldehyd-p-chlorphenylhydrazon*,  $C_6H_4ClNHN=CHC_6H_5$ , bildet gruppenförmig angeordnete, bei  $127^\circ$  schmelzende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff und Eisessig schwer lösliche Nadeln. Das durch Vermischen einer Lösung des p-Monochlorphenylhydrazinchlorhydrats mit Brenztraubensäure dargestellte *Brenztraubensäure-p-chlorphenylhydrazon*,  $C_6H_4ClNHN=C(CH_3)COOH$ , krystallisirt in Nadeln vom Schmelzp.  $199^\circ$  und ist in Alkohol, Aether und Eisessig löslich, in Wasser und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Der *Aethyläther*,  $C_{11}H_{13}Cl \cdot N_2O_2$ , schmilzt bei  $138^\circ$  und ist in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich. Wt.

L. Michaelis<sup>1)</sup> fand, daß die Gegenwart von starker Salzsäure die directe *Bromirung der aromatischen Hydrazine* ermöglicht und auch die *Bromirung der Amine* öfters erleichtert. Bei den Hydrazinen wirkt das Brom zunächst substituierend und später auch oxydirend auf die Hydrazingruppe; man erhält also neben der bromirten Base den entsprechenden bromirten Diazokörper. Bei den einfachen, aromatischen Hydrazinen sucht Brom mit Vorliebe die p-Stellung auf. Auf diese Weise wird Phenylhydrazin (20 g) durch Eintragen in Salzsäure (200 g) vom spec. Gew. 1,19 und Behandeln mit Brom (22,5 g) bei  $0^\circ$  in *p-Bromphenylhydrazinchlorhydrat*,  $C_6H_4BrN_2H_3 \cdot HCl$ , und *p-Bromdiazobenzolchlorid* übergeführt, welches letztere durch Zinnchlorür ebenfalls zu *p-Bromphenylhydrazinchlorhydrat* reducirt wird. Das aus dem salzsauren Salz mittelst Alkali abgeschiedene *p-Bromphenylhydrazin*,  $C_6H_4BrN_2H_2$ , erwies sich als völlig identisch mit der von Neufeld<sup>2)</sup> dargestellten Verbindung. Die durch Lösen der Base in der doppelten Menge Essigsäureanhydrid dargestellte *Acetylverbindung*,  $C_6H_4BrN_2H_2C_2H_3O$ , krystallisirt aus Alkohol in farblosen, in Wasser sehr schwer löslichen, bei  $167^\circ$  (uncorr.) schmelzenden Prismen. Acetylphenylhydrazin (1 Thl.) nimmt beim Behandeln mit Brom (2 Thle.) in salzsaurer Lösung (10 Thle. rauchende Salzsäure) im Gegensatz zum Phenylhydrazin 2 Atome Brom auf und geht dabei in das schon von P. Meyer<sup>3)</sup> beschriebene, bei  $146^\circ$  (uncorr.) schmelzende *Acetyldibromphenylhydrazin*,  $C_6H_3Br_2N_2H_2C_2H_3O$ , und Dibromdiazobenzol über. Zum Theil wird das Acetyldibromphenylhydrazin auch schon bei der Bromirung in das entsprechende *Dibromphenylhydrazin*,  $C_6H_3Br_2N_2H_3$ , gespalten, welches bei  $92^\circ$  (uncorr.) schmilzt und ebenfalls schon

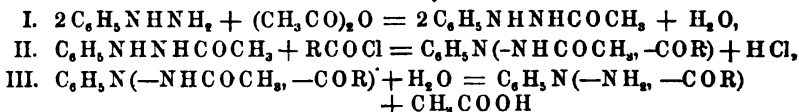
<sup>1)</sup> Ber. 26, 2190. — <sup>2)</sup> JB. f. 1888, S. 1352 ff. — <sup>3)</sup> JB. f. 1892, S. 1407 ff.; Ann. Chem. 272, 218.

von Meyer (l. c.) beschrieben ist. In analoger Weise wird aus o-Tolylhydrazin *p*-Brom-o-tolylhydrazin,  $C_6H_5BrCH_3N_2H_3$ , in schönen, bei  $104^\circ$  (uncorr.) schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in Ligroin schwer löslichen Prismen erhalten. Das *salzsaure Salz*,  $C_6H_5BrCH_3N_2H_3 \cdot HCl$ , bildet perlmutterglänzende, bei  $183,5^\circ$  (uncorr.) schmelzende Blättchen. Die Acetylverbindung,  $C_6H_5BrCH_3N_2H_2C_2H_5O$ , krystallisiert in Nadeln, welche unter Zersetzung bei  $172^\circ$  (uncorr.) schmelzen. Der in dem salzsauren Filtrat des p-Brom-o-tolylhydrazins enthaltene Diazokörper geht beim weiteren Behandeln mit Brom in *Brom-o-diazotoluolperbromid*,  $C_6H_5BrCH_3N_2Br_3$ , über, welches gelbrothe Nadelchen darstellt und durch Ammoniak in das eine hellgelbe, angenehm riechende, in der Kälte zu Schuppen erstarrende Flüssigkeit bildende *p-Brom-o-toluolazoimid*,  $C_6H_5BrCH_3N_3$ , übergeführt wird. Auch aus dem p-Tolylhydrazin erhält man beim Bromiren bei Gegenwart starker Salzsäure *Brom-p-tolylhydrazin*,  $CH_3BrCH_3N_2H_3$ , in prachtvollen, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in heissem Wasser mäßig löslichen, bei  $94,5$  bis  $95^\circ$  (uncorr.) schmelzenden Nadeln. Das *salzsaure* und *schwefelsaure Salz* krystallisieren in weissen, glänzenden Schuppen. Das neben dem Brom-p-tolylhydrazin sich bildende Bromdiazotoluol geht beim Behandeln mit Brom im Ueberschuss in das im Gegensatz zu den anderen Perbromiden außerordentlich explosive *Brom-p-toluoldiazoperbromid* über, welches durch Ammoniak in das ein dunkel gefärbtes, in einer Kältemischung erstarrendes Oel darstellende *Brom-p-toluolazoimid*,  $C_6H_5BrCH_3N_3$ , umgewandelt wird. Auf das  $\beta$ -Naphthylhydrazin wirkt Brom hauptsächlich oxydirend und man erhält beim weiteren Eintragen von Brom *Bromnaphthalindiazoperbromid*,  $C_{10}H_6BrN_2Br_3$ , als gelben, krystallinischen Niederschlag und beim Behandeln desselben mit starkem Ammoniak *Bromnaphthalindiazoimid*,  $C_{10}H_6BrN_3$ , in farblosen, bei  $111^\circ$  schmelzenden, in Benzol und Chloroform löslichen, in Wasser und Ligroin unlöslichen Nadelchen. Bei der directen Bromirung von  $\alpha$ -Naphtylamin bei Gegenwart starker Salzsäure erhält man Brom- $\alpha$ -naphtylaminchlorhydrat in feinen, weissen, in kaltem Wasser unlöslichen Nadeln, welche einen Stich ins Bläuliche zeigen. Das aus dem salzsauren Salz abgeschiedene *Brom- $\alpha$ -naphtylamin*,  $C_{10}H_6BrNH_2$ , krystallisiert aus absolutem Alkohol in feinen, weissen, bei  $118,5^\circ$  schmelzenden, in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Alkohol schwer, in Wasser und Ligroin nicht löslichen Nadelchen und unterscheidet sich von den bisher erhaltenen Brom- $\alpha$ -naphtylaminen durch seinen höheren Schmelzpunkt. Bei der Bromirung von  $\beta$ -Naphtylamin-



chlorhydrat entsteht ein zweifach bromirter Körper, welcher farblose, bei 121° schmelzende Nadeln darstellt, und mit der von Lawson und Claus<sup>1)</sup> dargestellten Verbindung identisch ist. Wt.

O. Widman<sup>2)</sup> berichtete über eine *neue Methode zur Darstellung von unsymmetrischen Phenylhydrazinderivaten*, welche darin besteht, daß das Phenylhydrazin zuerst acetyliert, dann mit der Halogenverbindung eines beliebigen Radicals behandelt und die so erhaltene Verbindung durch Kochen mit verdünnten Säuren verseift wird, wobei die zuerst eingetretene  $\beta$ -Acetylgruppe allein austritt. Der Reactionsverlauf läßt sich durch die Gleichungen:



ausdrücken. Verfasser stellte auf diese Weise folgende Verbindungen dar:  $\beta$ -Acet- $\alpha$ -phenylhydrazidoacetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NHCOCH}_3, -\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)$ , vom Schmelzp. 169 bis 170°;  $\alpha$ -Phenylhydrazidoacetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NH}_2, -\text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5)$ , vom Schmelzp. 149°;  $\beta$ -Phenylhydrazidoacetanilid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , vom Schmelzp. 144°;  $\alpha$ -Chloracetyl  $\beta$ -acetphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NHCOCH}_3, -\text{COCH}_2\text{Cl})$ , vom Schmelzp. 132°;  $\alpha$ -Phenylglycinyll- $\beta$ -acetphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NHCOCH}_3, -\text{COCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)$ , vom Schmelzp. 141°;  $\alpha$ -Phenylglycinyllphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NH}_2, -\text{COCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)$ , vom Schmelzp. 159 bis 160°;  $\alpha$ -Phenylglycinyll- $\beta$ -benzylidenhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5, -\text{COCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)$ , vom Schmelzp. 189 bis 190°;  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NHCOCH}_3, -\text{COC}_6\text{H}_5)$ , vom Schmelzp. 152 bis 153° (mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirend, schmilzt die Verbindung bei 95 bis 97°);  $\alpha$ -Benzoylphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NH}_2, -\text{COC}_6\text{H}_5)$ , vom Schmelzp. 69 bis 70°;  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylidenhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5, -\text{COC}_6\text{H}_5)$ , vom Schmelzp. 115 bis 116°;  $\alpha$ -Benzoylphenylsemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NHCONH}_2, \text{COC}_6\text{H}_5)$ , vom Schmelzp. 210 bis 211°;  $\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -acetphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NHCOCH}_3, \text{COC}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7)$ , vom Schmelzp. 40 bis 42°;  $\alpha$ -Cuminoylphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NH}_2, -\text{COC}_6\text{H}_{11})$ , vom Schmelzp. 63 bis 64°;  $\beta$ -Cuminoylphenylhydrazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCOC}_6\text{H}_{11}$ , vom Schmelzp. 198;  $\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -benzylidenhydrazon,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5, -\text{COC}_6\text{H}_{11})$ , vom Schmelzp. 126°, und  $\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(-\text{NHCONH}_2, -\text{COC}_6\text{H}_{11})$ , vom Schmelzp. 209°. Die  $\alpha$ -Derivate des Phenylsemicarbazids lassen sich, außer auf dem hier an-

<sup>1)</sup> JB. f. 1885, S. 1042. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 945 u. Ref. 816.

gegebenen Wege, auch durch Erwärmen des Phenylsemicarbazids mit Säurechloriden in Benzollösung darstellen. Ausser dem auch auf diesem Wege dargestellten  $\alpha$ -Benzoylphenylsemicarbazid wurde auf diese Weise das  $\alpha$ -Acetphenylsemicarbazid,  $C_6H_5N(-NHCONH_2, -COCH_3)$ , in bei 196 bis 197° schmelzenden Krystallen erhalten. Im Weiteren fand Verfasser, dafs seine Annahme, dafs in den  $\alpha, \beta$ -Diacidylverbindungen das  $\beta$ -ständige Radical immer zuerst abgespalten wird, irrig ist. Aus  $\alpha, \beta$ -Diacetylphenylhydrazin entsteht beim Kochen mit Mineralsäuren nicht die  $\alpha$ -, sondern nur die  $\beta$ -Acetylverbindung. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Phenylglucinyphenylhydrazid,  $C_6H_5N(-NH_2, -COCH_2NHC_6H_5)$ , mit concentrirter Ameisensäure erhielt Verfasser bei 173 bis 174° schmelzendes *Diphenylacitetetrahydrotriazin*,  $C_6H_5N(-N=CH-, -COCH_2-)NC_6H_5$ , welcher Körper keine sauren Eigenschaften besitzt, sondern sich wie eine schwache Base verhält. Während die  $\alpha$ -Acidylsemicarbazide zur inneren Condensation bezw. Ringschließung nicht geneigt sind, wurde Phenylsemicarbazid beim Kochen mit Ameisen-

säure in *Phenylloxytriazol*,  $C_6H_5N(-N=\overline{COH}, -CH=N)$ , übergeführt, welches in den üblichen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslich ist, hoch schmilzt, mit Säuren und Basen Salze giebt und mit dem von Andreocci<sup>1)</sup> dargestellten Phenylpyrodiazolon isomer ist. Beide Körper gehen bei der Reduction mit Phosphorsulfid in dasselbe, bei 46 bis 47° schmelzende *1-Phenyl-1, 2, 4-triazol*,

$C_6H_5N(-N=\overline{CH}, -CH=N)$ , über. Schliesslich stellte Verfasser noch  $\alpha$ -Alkylderivate des Phenylhydrazins durch Einwirkung von äquimolekularen Mengen von Halogenalkylen und alkoholischer Kalilauge auf  $\beta$ -Acetphenylhydrazid und Verseifung des Acetylproductes dar. Er erhielt auf diese Weise  $\alpha$ -Isopropylphenylhydrazin,  $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin und  $\alpha$ -Phenylhydrazinacetanilid,  $C_6H_5N(-NH_2, -CH_2CONHC_6H_5)$ , vom Schmelzp. 149°. Die zum Vergleich dargestellte entsprechende  $\beta$ -Verbindung schmilzt bei 144°. Wt.

A. Michaelis und K. Luxembourg<sup>2)</sup> beschrieben einige von ihnen dargestellte *Derivate des unsymmetrischen Allylphenyl- und Allyltolylhydrazins*. Sie erhielten *Thionylallylphenylhydrazon*,  $C_6H_5NC_3H_5N=SO$ , durch Behandeln von Allylphenylhydrazon in essigsaurer Lösung mit Thionylanilin als hellgelbes, aromatisch riechendes, nicht unzersetzt destillirendes, aber mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtiges Oel, welches durch Alkali sofort in Allylphenylhydrazin und schwefligsaures Salz übergeführt wird. Das

<sup>1)</sup> Ber. 24, Ref. 203; JB. f. 1890, S. 1100 ff. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2176.

durch Versetzen von Allylphenylhydrazin (10 g) in essigsaurer Lösung mit Brenztraubensäure (6 g) als rothes Oel sich abscheidende Hydrazon,  $C_6H_5NC_3H_5N=C(-COOH, -CH_3)$ , geht beim Erwärmen mit der 15fachen Gewichtsmenge 90 proc. Salzsäure direct in die *Pr-1<sup>n</sup>, 2-Allylindolcarbonsäure*,  $C_6H_4[-CH-, -N(C_3H_5)=]C-COOH$ , über, welche weisse, bei 182° schmelzende, in verdünntem Alkali, heissem Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser, Aether und Benzol schwer lösliche Nadeln bildet, erst beim Kochen mit concentrirter Salzsäure die Fichtenspanreaction zeigt und bei 120° zu 1 cm langen, feinen, filzigen Nadeln sublimirt, deren Schmelzpunkt bei 177°, also 5° niedriger liegt, als der durch Krystallisation erhaltenen Säure. Das *Baryumsalz*,  $(C_{11}H_{10}NCOO)_2Ba \cdot 2H_2O$ , krystallisirt in grossen, röthlich gefärbten Blättchen. *Pr-1<sup>n</sup>-Allylindol*,  $C_6H_4[-N(C_3H_5)-, -CH=]CH$ , durch Erhitzen der Allylindolcarbonsäure im geschlossenen Rohre auf 190 bis 200° gewonnen, ist eine farblose, fast geruchlose, bei 252° siedende, selbst in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit. Es färbt einen mit alkoholischer Salzsäure getränkten Fichtenspan dunkelroth, giebt mit Pikrinsäure einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper, löst sich nicht in verdünnter, dagegen aber in concentrirter Salzsäure, aus welcher Lösung sich nach einiger Zeit ein weisser, flockiger Niederschlag abscheidet. Auch mit Acetessigäther verbindet sich das Allylphenylhydrazin in essigsaurer Lösung zu einem Hydrazon, welches beim Erhitzen mit der 10- bis 15fachen Menge frisch geschmolzenen, fein gepulverten Chlorzinks bis auf 130° in *Pr-1<sup>n</sup>, 2, 3-Allylmethylindolcarbonsäure*,  $C_6H_4[-N(C_3H_5)-, -C(COOC_2H_5)=]C(CH_3)$ , übergeht. Dieselbe krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Petroläther in kleinen, in Aether, Benzol und Alkohol leicht, in Petroläther schwerer löslichen Blättchen und wird beim Kochen mit 20 proc. alkoholischer Kalilauge zu der weisse, bei 167 bis 168° schmelzende, in Wasser, Aether und Benzol schwer, in heissem Alkohol leichter lösliche, einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch besitzende Nadeln bildenden *Pr-1<sup>n</sup>, 2, 3-Allylmethylindolcarbonsäure*,  $C_6H_4[-C(COOH)=, -N(C_3H_5)-]C(CH_3)$ , verseift. Dieselbe spaltet beim Erhitzen auf 170 bis 180° Kohlensäure ab und geht dabei in *Pr-1<sup>n</sup>, 2-Allylmethylindol*,  $C_6H_4[-N(C_3H_5)-, -CH=]C(CH_3)$ , über, welches ein hellgelbes, hoch siedendes Oel darstellt, einen mit alkoholischer Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth färbt, sich in normaler Weise mit Pikrinsäure verbindet und in ätherischer Lösung Brom addirt. Im Weiteren stellten die Verfasser *Allyl-p-tolylhydrazin*,  $pCH_3-C_6H_4NC_3H_5-NH_2$ , dar

nach dem von Fischer und Knoevenagel<sup>1)</sup> zur Bereitung des Allylphenylhydrazins angewendeten Verfahren. Danach wurden 100 g (2 Mol.) frisch destillirtes p-Tolylhydrazin in ca. 1½ Liter Aether gelöst, 50 g (1 Mol.) Allylbromid zugegeben, nach zwölf Stunden von dem ausgeschiedenen bromwasserstoffsauren Tolylhydrazin abfiltrirt, die ätherische Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, zur Entfernung des gebildeten Diallyltolylazoniumbromids mit Wasser geschüttelt, der Aether abdestillirt, das zurückbleibende, röthlich gefärbte Oel mit Wasserdämpfen destillirt, das so erhaltene hellgelbe Oel in Benzol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, wobei sich *salzsaures Allyl-p-tolylhydrazin*,  $p(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$ , in weissen, voluminösen, in der Luft sich leicht roth färbenden, in Wasser, Alkohol, heissem Benzol und Chloroform leicht löslichen und bei 129° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzenden Blättchen abscheidet. Das aus dem salzsauren Salz mittelst Alkali abgeschiedene *Allyl-p-tolylhydrazin* stellt ein hellgelbes, unter 90 mm Druck zwischen 160 und 170° siedendes, sich an der Luft rasch dunkel färbendes und sich mit den meisten Lösungsmitteln mischendes, auch in verdünnten Säuren lösliches Oel dar, welches Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt. Mit Benzaldehyd verbindet es sich zu dem weisse, bei 61° schmelzende Nadeln darstellenden *Benzylidenallyl-p-tolylhydrazin*,  $p\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5-\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ . *Cinnamylidenallyl-p-tolylhydrazin*,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_3\text{H}_5-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ , wird durch Behandeln von salzsaurem Allyltolylhydrazin mit Zimmtaldehyd unter Zusatz von Natriumacetat in gelben, bei 118° schmelzenden Nadelchen erhalten. Beim Schütteln des Allyltolylhydrazins mit einer verdünnten Eisenchloridlösung entsteht das *Diallyl-di-p-tolyltetrazon*,  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-, \text{C}_3\text{H}_5-)\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3, -\text{C}_3\text{H}_5)$ . Dasselbe schmilzt bei 104°, verpufft beim weiteren Erhitzen schwach und ist in Aether und heissem Alkohol leicht löslich. Beim Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd verwandelt sich das Allyltolylhydrazin in ätherischer Lösung in *Azoallyltolyl*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ , welches in rothbraunen, bei 96 bis 97° schmelzenden, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslichen Blättchen krystallisirt und unter 20 bis 30 mm Druck bei 110° unzersetzt destillirt. Wt.

M. Freund und S. Wischewiansky<sup>2)</sup> untersuchten die *Einwirkung von Thionyl-, Phtalyl- und Succinylchlorid auf Deri-*

<sup>1)</sup> JB. f. 1887, S. 1173 ff. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 2494; s. auch S. Wischewiansky, Inaug.-Diss., Berlin 1893.

vate des Phenylhydrazins, um zu entscheiden, ob Säurechloride, welche in ihrer Constitution gewisse Aehnlichkeit mit Phosgen und Thiophosgen besitzen, in derselben Weise wie jene auf Abkömmlinge des Phenylhydrazins zu reagiren vermögen<sup>1)</sup>. Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Säurederivate des Phenylhydrazins wurden von ihnen keine krystallisirten Körper erhalten. Dagegen lieferte das Diphenylsulfocarbazon mit Thionylchlorid und Phtalylchlorid gut charakterisirte Verbindungen, während mit Succinylchlorid keine faßbare Verbindung gewonnen werden konnte. Auf Acetylphenylhydrazin wirkt Phtalylchlorid ähnlich, wie Hoette<sup>2)</sup> es für die benzoylirte Verbindung nachgewiesen, es bildet sich dabei unter Verdrängung der Acetylgruppe *Phtalylphenylhydrazin*,  $C_6H_4(-CONH, -CONC_6H_5)$ . Succinylchlorid dagegen bewirkt weitere Substitution und wurden hier das *Succinyl-di-formylphenylhydrazin* und das *Succinyl-di-acetylphenylhydrazin* isolirt. Das durch Einwirkung von Thionylchlorid in Benzollösung auf ebenfalls in Benzol gelöstes Diphenylsulfocarbazon gewonnene *Thionyl- $\psi$ -diphenylsulfocarbazon*,  $C_{13}H_{10}N_4S_2O$ , bildet gelbe, bei 144 bis 145° schmelzende, in Wasser nicht, in Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Alkohol schwer lösliche Krystalle. Es wird beim Kochen mit Alkohol oder alkoholischem Kali in seine Componenten gespalten und durch Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium in *Thionyl- $\psi$ -diphenylcarbazon*,  $C_{13}H_{12}N_4S_2O$ , umgewandelt, welches sehr leicht oxydirbare, in heißem Alkohol leicht, in Benzol schwer lösliche, bei 162° schmelzende Krystalle darstellt. Das in analoger Weise aus Phtalylchlorid und Diphenylsulfocarbazon dargestellte *Phtalyl- $\psi$ -diphenylsulfocarbazon*,  $C_{21}H_{14}N_4O_2S$ , krystallisirt in gelben, bei 182° schmelzenden Blättchen und wird durch alkoholische Kalilauge in seine Componenten gespalten. Das durch Erhitzen von Acetylphenylhydrazin und Succinylchlorid in Benzollösung erhaltene *Succinyl-di-acetylphenylhydrazin*,  $C_2H_4[CON(C_6H_5)NHCOCH_3]_2$ , bildet weiße, bei 219° schmelzende, in Wasser nicht, in Chloroform schwer, in Anilin und Benzol leichter lösliche, in kalter Natronlauge ohne Zersetzung lösliche Blättchen. Das in analoger Weise entstehende *Succinyl-di-formylphenylhydrazin*,  $C_2H_4[CON(C_6H_5)NHCOH]_2$ , stellt mikroskopische, bei 246 bis 247° schmelzende, in Wasser, Chloroform und Aether nicht, in heißem Eisessig und Alkohol lösliche Krystalle dar. Wt.

<sup>1)</sup> JB. f. 1888, S. 1354 ff.; f. 1890, S. 1059 ff.; f. 1891, S. 1115 ff. —

<sup>2)</sup> JB. f. 1886, S. 1081 ff.

B. Overton<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über stereoisomere Phenyl- und Diphenylhydrazone. Das schon von Hantzsch und Kraft<sup>2)</sup> dargestellte *normale* oder  $\alpha$ -Phenylhydrazone des Anisylphenylketons,  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4-)\text{C}=\text{NNHC}_6\text{H}_5$ , wurde von ihm aus dem Keton und Phenylhydrazin in Eisessiglösung in weissen, körnigen, bei 132° schmelzenden Krystallen erhalten. Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Anisylphenylketonchlorid in absolut ätherischer Lösung entsteht neben dem  $\alpha$ -Hydrazon noch das bei 90° schmelzende, aus Eisessig in kleinen, durchsichtigen, äusserst spröden Schüppchen krystallisierende  $\beta$ -Hydrazon. In Eisessiglösung lagert sich das  $\beta$ -Hydrazon allmählich in das Isomere um; gegen Lösungsmittel verhalten sich die beiden Hydrazone im Allgemeinen ziemlich gleich, nur in Aether löst sich das  $\beta$ -Hydrazon bedeutend leichter als sein Isomeres. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der beiden Hydrazone in 90 proc. Alkohol erfolgt ihre Spaltung in Keton und Hydrazin leicht und quantitativ. Wird das Salzsäuregas völlig trocken in eine Chloroformlösung der beiden Hydrazone bei völligem Wasserabschluss eingeleitet, so wird das  $\beta$ -Hydrazon dabei in das  $\alpha$ -Hydrazon umgelagert. Acetylchlorid giebt mit den beiden Hydrazonen in der Kälte kein Additionsproduct, nur wird auch hier das  $\beta$ -Hydrazon in die  $\alpha$ -Verbindung umgewandelt. Beim Erwärmen der Hydrazone mit Acetylchlorid entsteht ein Additionsproduct, welches in Berührung mit Wasser in Keton und salzsaures Acetylphenylhydrazin zerfällt. Wird die Acetylchloridlösung des  $\alpha$ -Hydrazons mit Ammoniak behandelt, so erhält man neben  $\alpha$ -Hydrazon eine geringe Menge des  $\beta$ -Hydrazons, wodurch nachgewiesen ist, dass sich auch das stabile Hydrazon in das labile Isomere umlagern lässt. Bei der gleichen Behandlung des  $\beta$ -Hydrazons mit Acetylchlorid und Ammoniak erhält man auch neben dem  $\beta$ -Hydrazon das  $\alpha$ -Hydrazon in grosser Menge. Gegen Benzoylchlorid verhalten sich die beiden Hydrazone ganz ebenso wie gegen Acetylchlorid. Es entsteht ein nicht krystallisirbares Additionsproduct, welches mit Wasser in Berührung in Keton und salzsaures asymmetrisches Benzoylphenylhydrazin vom Schmelzp. 202° neben wenig symmetrischem Benzoylphenylhydrazin vom Schmelzp. 168° gespalten wird. Die Constitutionsidentität und Configurationsverschiedenheit der beiden hier beschriebenen Hydrazone wird endlich auch noch dadurch indirect bestätigt, dass das symmetrische Benzophenonchlorid mit Phenylhydrazin nur ein einziges, das normale, bei 137° schmelzende

<sup>1)</sup> Ber. 26, 18. — <sup>2)</sup> JB. f. 1891, S. 1143 ff.

Hydrazon liefert. Das *Hydrazon des p-Tolylphenylketons*,  $(C_6H_5-, CH_3C_6H_4-)C=NNHC_6H_5$ , durch Behandeln von p-Tolylphenylketon in Eisessiglösung mit Phenylhydrazin dargestellt, bildet schöne, weiße, bei 109° schmelzende, in kaltem Alkohol schwer lösliche und mit Ausnahme des geringeren Krystallisationsvermögens dem  $\alpha$ -Hydrazon des Anisylphenylketons sehr ähnliche Krystalle. Beim Behandeln von p-Tolylphenylketonchlorid in absolut ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin wurde nur ein zähes, nicht zur Krystallisation zu bringendes Oel erhalten, welches wahrscheinlich das Gemisch der sich gegenseitig am Krystallisieren hindernden stereoisomeren Hydrazone des Tolylphenylketons darstellt. Das *Hydrazon des p-Chlorbenzophenons*,  $(C_6H_5-, ClC_6H_4-)C=NNHC_6H_5$ , durch Erhitzen des bei 76 bis 77° schmelzenden p-Chlorbenzophenons in Eisessiglösung mit Phenylhydrazin gewonnen, stellt weiße, aus unregelmäßigen Warzen bestehende, bei 106° schmelzende Krystalle dar. Das neben den Krystallen noch vorhandene Oel scheint ebenfalls aus fast reinem Hydrazon zu bestehen, doch konnte nicht entschieden werden, ob hierin ein Isomeres des bei 106° schmelzenden Hydrazons bzw. ein Gemisch beider Isomeren vorlag. Beim Behandeln von p-Chlorbenzophenonchlorid in absolut ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin wurde auch nur ein öliges Product erhalten. Versuche zur Darstellung stereoisomerer, den Benziloximen entsprechender Hydrazone führten nicht zum Ziel. o-Chlorbenzophenon giebt mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung nur ein öliges, nicht zum Erstarren zu bringendes Hydrazon, und ebenso erhält man aus o-Chlorbenzophenonchlorid bzw. o-Brombenzophenonchlorid und Phenylhydrazin nur ein öliges Product. Versuche zur Gewinnung stereoisomerer Hydrazone des Methylphenylhydrazins scheiterten ebenfalls. Ueberhaupt zeigte sich, daß der Eintritt einer Methylgruppe nicht nur in dem Hydrazinrest, sondern auch im Ketonrest nachtheilig auf die Krystallisation der entstehenden Hydrazone wirkt, indem er ihren Schmelzpunkt herabdrückt, oder ihre Krystallisation überhaupt hindert. Beim Behandeln von Anisphenylketon in Eisessiglösung mit Diphenylhydrazin wird nur das *normale  $\alpha$ -Diphenylhydrazon* gebildet, welches in intensiv gelb gefärbten, bei 151 bis 152° schmelzenden, sich leicht in Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und fast nicht in Eisessig lösenden Prismen krystallisiert. Bei der Einwirkung aber von Diphenylhydrazin auf Anisphenylketonchlorid in absolut ätherischer Lösung entsteht neben dem  $\alpha$ - auch das  $\beta$ -Hydrazon, welches bei 115° schmilzt und sich äußerlich nur durch eine etwas dunklere

Nüance und länglichere Form der Krystalle von dem  $\alpha$ -Isomeren unterscheidet. Die beiden Hydrazone sind in ihrem Verhalten allen Reagentien gegenüber kaum von einander zu unterscheiden. In concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie sich in der Kälte mit rother Farbe und fallen auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Die Spaltung der beiden Isomeren erfolgt erheblich schwieriger als die der Monophenylhydrazone. Umlagerungen der beiden Hydrazone konnten nicht bewirkt werden. Das durch Einwirkung von Diphenylhydrazin auf Tolyphenylketon gewonnene normale  $\alpha$ -Diphenylhydrazon stellt schöne, gelbe, bei 122° schmelzende Krystalle dar. Neben diesem erhält man auch das  $\beta$ -Diphenylhydrazon bei der Einwirkung von Diphenylhydrazin auf Tolyphenylketonchlorid in absolut ätherischer Lösung, und zwar in gelben, bei 95 bis 96° schmelzenden Kryställchen. Bei der Einwirkung von Diphenylhydrazin sowohl auf p-Chlorbenzophenon in Eisessiglösung als auch auf p-Chlorbenzophenonchlorid in ätherischer Lösung wurde nur ein bei 130° schmelzendes, schöne gelbe Krystalle bildendes Hydrazon nachgewiesen. Ebenso entstand bei der Einwirkung von Diphenylhydrazin auf Benzil in Eisessiglösung und auf Chlorobenzil in ätherischer Lösung nur das Monohydrazon,  $C_6H_5C_6H_4OC(N_2[C_6H_5])C_6H_5$ , in sehr intensiv gelb gefärbten, bei 108° schmelzenden Krystallen. Je zwei structuridentische Diphenylhydrazone sind also bisher nur bei den Producten aus Anisylphenylketonchlorid und p-Tolyphenylketonchlorid sicher nachgewiesen. Im Gegensatz zu dem Verhalten dieser asymmetrischen Ketonchloride giebt das symmetrische Benzophenonchlorid mit Diphenylhydrazin ein einheitliches, bei 145° schmelzendes Hydrazon. Wt.

A. Hantzsch<sup>1)</sup> knüpfte in einer Abhandlung über Stereoisomerie bei asymmetrischen Hydrazone theoretische Betrachtungen an die Resultate der von B. Overton (siehe vorstehendes Ref.) angestellten Versuche über stereoisomere Phenyl- und Diphenylhydrazone, worin er darauf hinwies, dafs, während aus symmetrischen und asymmetrischen Ketonen und Hydrazinen stets völlig einheitliche Hydrazone gebildet werden, sich aus asymmetrischen Ketonchloriden  $XC\!l_2Y$  und Hydrazinen in der Regel zwei verschiedene Hydrazone  $XC(N_2RC_6H_5)Y$  bilden und zwar stets das eine in überwiegender Menge, welches daher auch, als identisch mit dem aus dem Chlorid zugehörigen Keton ausschliesslich entstehenden Hydrazon, als normales oder  $\alpha$ -Hydrazon zu bezeichnen

<sup>1)</sup> Ber. 26, 9.



ist, das andere als  $\beta$ -Hydrazon bezeichnete in sehr untergeordneter Menge. Die Unterschiede dieser stereoisomeren Hydrazone in ihrem Verhalten sind denen der stereoisomeren Oxime sehr ähnlich. Das eine Hydrazon, welches stets in größerer Menge entsteht, zeigt höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit; das in geringerer Menge gebildete, niedriger schmelzende und leichter lösliche Isomere ist bisweilen noch durch eine geringere Beständigkeit und leichtere Verharzung ausgezeichnet. Im Uebrigen verhalten sich die beiden Isomeren einander äußerst ähnlich, insbesondere verhalten sie sich chemisch fast völlig gleichartig und werden unter gleichen Bedingungen in Hydrazin und Keton gespalten. Die Beziehungen der stereoisomeren Hydrazone zu einander erinnern ferner an die der stereoisomeren Ketoxime. Wie dort sind auch hier die niedriger schmelzenden Formen bei der Bildung schon unbegünstigt, und auch im Allgemeinen labiler als die höher schmelzenden, stabilen Formen. Sie gehen auch bisweilen durch Salzsäure in letztere über; aber auch das stabile Hydrazon geht, wenn auch nur in wenigen Procenten, in das labile über. Der Beweis für die Structuridentität der isomeren Hydrazone wird durch die Existenz zweier isomerer Diphenylhydrazone erbracht, welche aus asymmetrischen Ketonchloriden und asymmetrischem Diphenylhydrazin ganz analog den monophenylirten Verbindungen entstehen. — V. Meyer knüpft hieran noch einige theoretische Bemerkungen über seine Auffassung der raumisomeren Hydrazone, worin er sich der von Hantzsch vertretenen Auffassung nähert. Wt.

A. d. Claus<sup>1)</sup> beleuchtete in einer „Die Isomerie asymmetrischer Hydrazone“ betitelten Abhandlung kritisch die von A. Hantzsch<sup>2)</sup> und V. Meyer an die Untersuchung von B. Overton<sup>3)</sup> über stereoisomere Phenyl- und Diphenylhydrazone geknüpften theoretischen Schlusfolgerungen. Wt.

Attilio Purgotti<sup>3)</sup> hat seine Untersuchung<sup>4)</sup> über die Producte der Reduction von Benzylhydrazon fortgesetzt. Es gelang ihm aber nicht, durch Veränderung der Reduktionsbedingungen das gewünschte Diphenyläthylendiamin auf diesem Wege zu erhalten. Betreffs der Darstellung der bei der Reduction des Benzylhydrazons erhaltenen Base  $C_{14}H_{13}N$  ist noch nachzutragen, daß neben ihr stets eine kleine Menge Dibenzyl gebildet wird. Durch Ueberführung in Phenylbenzylcarbinol wird die Base als

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [2] 47, 267. — <sup>2)</sup> Siehe vorstehendes Ref. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 225. — <sup>4)</sup> Daselbst 22, 614; JB. f. 1892, S. 1195.

*symmetrisches Diphenyläthylamin* von der Formel  $C_6H_5CH(-CH_2C_6H_5, -NH_2)$  erkannt. Das *Chlorhydrat*,  $C_{14}H_{16}N.HCl$ , krystallisiert in kleinen, weissen, bei 242 bis 243° schmelzenden, in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslichen Nadeln und giebt mit *Platinchlorid* ein *Chloroplatinat*,  $C_{23}H_{32}N_2PtCl_6$ , welches goldgelbe, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht lösliche, bei ungefähr 188° schmelzende und gegen 210° sich zersetzende Blättchen darstellt. Das *Oxalat*,  $(C_{14}H_{15}N)_2C_2O_4$ , ist ein weisser, krystallinischer, in Wasser und Alkohol löslicher, bei 158° schmelzender Niederschlag. Das *Pikrat*,  $C_{14}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3OH$ , bildet kleine, in Wasser wenig, in Alkohol ziemlich leicht lösliche, bei 190° schmelzende Krystalle. *Diphenyläthylloxamid*,  $[C_6H_5CH(-CH_2C_6H_5, -NH)]_2C_2O_2$ , durch Einwirkung von Oxaläther auf das Diphenyläthylamin in ätherischer Lösung dargestellt, krystallisiert in weissen, zarten, bei 212° schmelzenden, in Chloroform sehr leicht, in siedendem Benzol ziemlich leicht, in Alkohol, Aether und Wasser wenig löslichen Nadelchen. *Acetyldiphenyläthylamin*,  $C_6H_5CH(-CH_2C_6H_5, -NHCOCH_3)$ , durch Erhitzen des Chlorhydrats mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat gewonnen, bildet weisse, nadelförmige, bei 147 bis 148° schmelzende, in Chloroform sehr leicht, in Aether leicht, in Wasser wenig lösliche Krystalle. *Monodiphenyläthylharnstoff*,  $CO[-NH_2, -NHCH(-C_6H_5, -CH_2C_6H_5)]$ , wird durch Behandeln des Chlorhydrats in wässriger Lösung mit Kaliumcyanat in kleinen, weissen, glänzenden, bei 98° schmelzenden, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Chloroform äusserst leicht, in siedendem Benzol ziemlich leicht löslichen Krystallen erhalten. *Wt.*

H. v. Pechmann<sup>1)</sup> theilte in einer Notiz über die Oxydation der Hydrazone und die Bülow'sche Reaction mit, dass die Oxydation der Hydrazone am besten mit Amylnitrit gelingt und dabei Tetrazone gebildet werden. Zur Darstellung des Tetrazons wird das Hydrazon mit Aether oder Ligroin übergossen, das gleiche Gewicht Amylnitrit zugefügt und einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das auf diese Weise aus dem Benzaldehydhydrazon gewonnene *Tetrazon*,  $C_{26}H_{22}N_4$ , bildet gelbe, bei 190° schmelzende, in kochendem Benzol, Chloroform, Eisessig und Amylalkohol schwer, in anderen Lösungsmitteln nicht lösliche Nadeln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv blau und in der Nüance von der blauen Lösung nicht zu unterscheiden, welche das Hydrazon des Benzaldehyds bei der Bülow'-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1045.

schen Reaction giebt. Es ist danach wahrscheinlich, daß diese Reaction auf der Bildung von Tetrazonen beruht. Beim Kochen mit Phenylhydrazin wird das Tetrazon wieder zu Benzaldehydhydrazon reducirt. Das hier beschriebene Tetrazon ist identisch mit der von Minunni<sup>1)</sup> durch Oxydation des Benzaldehydhydrazons mit Quecksilberchlorid und mit der von L. Frobenius durch Einwirkung von Nitrosophenylhydrazin auf Benzaldehyd erhaltenen Verbindung. Hiernach, sowie nach den Beobachtungen von Japp und Klingemann<sup>2)</sup> werden die Aldehydhydrazone einmal durch Einwirkung bestimmter Oxydationsmittel unter Abspaltung des Imidwasserstoffs und Stickstoffbindung zu Tetrazonen und dann auch durch Erhitzen unter Luftzutritt unter Abspaltung des Aldehydwasserstoffs und Kohlenstoffbindung zu Osazonen oxydirt. Wt.

H. Strache und S. Iritzer<sup>3)</sup> wiesen in einer Notiz über die *Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung* darauf hin, daß die von Strache<sup>4)</sup> auf das verschiedene Verhalten des Phenylhydrazins und seiner Salze einerseits und der Hydrazone der Aldehyde und Ketone andererseits gegen kochende Fehling'sche Lösung gegründete Methode zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffs auch zur Analyse der Säurehydrazide gute Verwendung finden kann. Handelt es sich nur um die Analyse eines Säurehydrazides, so kann man dasselbe auch erst durch Kochen mit concentrirter Salzsäure verseifen, dann auf 100 ccm verdünnen, die eventuell ausgeschiedene Säure durch ein trockenes Filter abfiltriren und vom Filtrat 50 ccm mit der kochenden Fehling'schen Lösung behandeln. Dieses Verfahren ist aber zur Unterscheidung der Säurehydrazide von den Hydrazonen der Aldehyde und Ketone nicht anwendbar, weil diese ebenfalls durch Salzsäure gespalten werden. Die Verfasser stellen schliesslich die von ihnen bei der Untersuchung der Hydrazide der Ameisensäure, Essigsäure, Stearinsäure, Benzoësäure, Carbonsäure, Oxaläthersäure, Bernsteinsäure und Phtalsäure, sowie auch des Benzoyl-o-Tolylhydrazins und des Benzoyl-p-Tolylhydrazins gewonnenen Analysenresultate tabellarisch zusammen. Das von ihnen behufs der Untersuchung durch Erhitzen von Stearinsäure mit Phenylhydrazin im Ueberschuss dargestellte *Stearinsäurehydrazid*,  $C_{17}H_{35}CONHNHC_6H_5$ , bildet, aus Alkohol

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 22, 217; JB. f. 1892, S. 1448 ff. — <sup>2)</sup> JB. f. 1888, S. 1251 ff. — <sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 14, 83. — <sup>4)</sup> Daselbst 12, 524 und 13, 299; JB. f. 1891, S. 2522; f. 1892, S. 1405.

krystallisirt, weiß, glänzende, fettige, in Chloroform und heißem Alkohol leicht, in Aether wenig, in Benzol und kaltem Alkohol schwer, in Wasser fast nicht lösliche, bei 105 bis 107° schmelzende Krystallblätter. *Wt.*

J. Roos. Neue Producte, erhalten aus  $\alpha$ -substituirtten Phenylhydrazinen und aromatischen, hydroxylierten oder nitrierten Aldehyden, und das Verfahren ihrer Herstellung <sup>1)</sup>. Franz. Pat. Nr. 222 599 vom 25. Juni 1892. — Die secundären unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine werden mit aromatischen Aldehyden (Salicylaldehyd, Aldehyde der *m*- und *p*-Oxybenzoesäure, Vanillin, Nitrobenzaldehyde, Anisaldehyd, Protocatechualdehyd u. s. w.) condensirt. *Sd.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von *p*-Methoxyphenylhydrazin und *p*-Methoxyhydracetin <sup>2)</sup>. D. R.-P. Nr. 70 459 vom 12. November 1891. — *p*-Methoxyphenylhydrazinsulfonsäure Salze (aus *p*-Amidoanisol in üblicher Weise gewonnen) fällt man aus ihren Lösungen durch Mineralsalze und behandelt sie dann mit alkoholischer Salzsäure <sup>3)</sup>. Das *p*-Methoxyphenylhydrazin,  $C_6H_4(OCH_3)NH.NH_2$ , krystallisirt in farblosen bis gelblichen, bei 65° schmelzenden Prismen. Die entsprechende Acetylverbindung, das *p*-Methoxyhydracetin, bildet farblose Nadeln oder Blättchen oder dicke Prismen und schmilzt bei 133,5°. *Sd.*

J. D. Riedel in Berlin. Verfahren zur Darstellung von *p*-Aethoxyphenylhydrazin und *p*-Aethoxyhydracetin <sup>4)</sup>. D. R.-P. Nr. 68 719 vom 15. Mai 1891. — Man fällt die Salze der *p*-Aethoxyphenylhydrazinsulfonsäure aus ihren Lösungen durch Mineralsalze (Kochsalz) und kocht sie dann mit alkoholischer Salzsäure. Es bildet sich *p*-Aethoxyphenylhydrazin, welches als freie Basis mit Eisessig digerirt, oder in Form des salzsauren Salzes mit Natriumacetat und Eisessig behandelt wird, wobei sich das *p*-Aethoxyhydracetin,  $C_6H_4(O^1C_2H_5)(N_2^4H_2-C_2H_5O)$ , bildet. Dieses krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 140° schmelzenden Prismen und besitzt antipyretische Eigenschaften. *Sd.*

J. Roos in Frankfurt a. M. Condensation von *as*-Methylphenylhydrazin mit Salicylaldehyd <sup>5)</sup>. D. R.-P. Nr. 68 176 vom 28. Juli 1891. — *as*-Methylphenylhydrazin und Salicylaldehyd condensiren sich direct oder in einem Lösungsmittel, unter eventueller Zuführung von Wärme, zu dem *Salicylaldehyd-as*-

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 113. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 982. — <sup>3)</sup> Daselbst, Ref. 651; D. R.-P. Nr. 68 719 vom 15. Mai 1891. — <sup>4)</sup> Ber. 26, Ref. 629. —

<sup>5)</sup> Daselbst, Ref. 560.

*methylphenylhydrazon*,  $C_6H_5N(CH_3).N=CH.C_6H_4.OH$ , welches bei  $72^\circ$  schmilzt und in Alkohol, Benzol, Ligroin u. s. w. löslich ist.

*Sd.*

### Phosphor- und Metallverbindungen.

H. N. Stokes<sup>1)</sup> berichtete über die Amidophosphorsäure. Er fand, daß das beim Erhitzen von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) mit Phenol (2 Mol.) entstehende Diphenylphosphorsäurechlorid,  $POCl(OC_6H_5)_2$ , in alkoholischer Lösung durch alkoholisches Ammoniak in *Diphenylamidophosphorsäure*,  $PONH_2(OC_6H_5)_2$ , übergeführt wird, welche eine bei  $148^\circ$  schmelzende, krystallinische Masse darstellt und durch Verseifen mit Ammoniak oder Baryt in *Monophenylamidophosphorsäure*,  $CONH_2(OC_6H_5)OH$ , dagegen beim Verseifen mit Aetzkali oder Aetznatron in *Amidophosphorsäure*,  $PONH_2(OH)_2$ , umgewandelt wird. Die Monophenylamidophosphorsäure wurde aber nicht in festem Zustande erhalten, sie geht beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure in das saure *Ammoniumsalz der Phenylphosphorsäure*,  $PONH_4(OC_6H_5)OH$ , über, welches aus Wasser in langen Prismen, aus Alkohol in Tafeln oder flachen Nadeln krystallisiert, unter Zersetzung bei  $140$  bis  $145^\circ$  schmilzt, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist und beim Behandeln mit Silbernitrat das flache Prismen darstellende *neutrale Silbersalz*,  $PO(OAg)_2(OC_6H_5)_2$ , liefert. Hiernach verhält sich die Phenylphosphorsäure ganz ebenso wie die Phosphorsäure, indem sie aus ihren sauren Salzen direct das neutrale Silbersalz liefert, und unterscheidet sich von der Amidophosphorsäure, welche entweder saures oder neutrales Silbersalz giebt, je nachdem ein saures oder neutrales Salz von ihr mit Silbernitrat gefällt wird. Das bei der Verseifung der Diphenylamidophosphorsäure mit Ammoniak entstehende *Ammoniumsalz der Phenylamidophosphorsäure*,  $PONH_2(OC_6H_5)ONH_4$ , ist in Wasser leicht löslich. Das *Silbersalz*,  $PONH_2(OC_6H_5)OAg$ , krystallisiert in Blättchen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich und wird durch das Licht nicht verändert. Das *Baryumsalz* bildet in Wasser ziemlich lösliche Blättchen, das *Bleisalz* in Wasser fast unlösliche, glänzende Blättchen. Beim Verseifen der Diphenylamidophosphorsäure mit Aetzkali oder Aetznatron erhält man die Alkalisalze der *Amido-*

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 15, 198.

*phosphorsäure*,  $\text{PONH}_2(\text{OH})_2$ . Das *saure Kaliumsalz*,  $\text{PONH}_2(\text{OK})\text{OH}$ , bildet in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche, gegen Lackmus, Phenolphthalein und Methylorange neutral reagierende sechseckige Sterne oder Rhomboëder. Das *neutrale Kaliumsalz* ist in Wasser äußerst leicht löslich. Das *saure Natriumsalz*,  $\text{PONH}_2(\text{ONa})\text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (?), stellt ein schweres, sandiges, aus gut ausgebildeten, dem hexagonalen System angehörenden Krystallen (hexagonale Tafeln oder Prismen ohne Pyramiden, oder auch symmetrische Doppelpyramiden ohne Prismenflächen) bestehendes, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol nicht lösliches Pulver dar. Beim Kochen wird es in das saure Natriumammoniumphosphat umgewandelt. Das *neutrale Natriumsalz*,  $\text{PONH}_2(\text{ONa})_2$ , wird in leicht zerfließlichen, in Wasser äußerst leicht löslichen Nadeln oder Prismen gewonnen. Durch die Kohlensäure der Luft wird es in saures Salz und Natriumcarbonat übergeführt. Das *saure Lithiumsalz* erhält man in schwer löslichen Krystallkörnern. Das *saure Ammoniumsalz* bildet luftbeständige, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Das *neutrale Ammoniumsalz* scheint sehr unbeständig zu sein. Ein *Kalium-Ammoniumsalz* wird durch Alkohol aus einer ammoniakalischen Lösung des sauren Kaliumsalzes gefällt. Das durch Fällern einer concentrirten Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Hydroxylaminchlorat gewonnene *saure Hydroxylaminsalz* krystallisirt in glänzenden, rhombischen Tafeln und Prismen. Ein neutrales Hydroxylaminsalz konnte nicht erhalten werden. Das durch Fällern einer mit Salpetersäure angesäuerten eiskalten Lösung des sauren Kaliumsalzes mit Baryumchlorid dargestellte *saure Baryumsalz*,  $[\text{PONH}_2(\text{OH})\text{O}]_2\text{Ba} \cdot 2\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ , bildet in Wasser schwer lösliche mikroskopische Tafeln. Das *neutrale Baryumsalz*,  $\text{PONH}_2\text{OBaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , erhält man durch Vermischen einer verdünnten Lösung des sauren Kaliumsalzes mit einer ammoniakalischen Baryumchloridlösung in harten, glänzenden, rhombischen Tafeln. Das *saure Calciumsalz* bildet aus Nadeln bestehende, kugelige Aggregate, das *neutrale Calciumsalz* mikroskopische Prismen, das *saure Magnesiumsalz*,  $[\text{PO}(\text{NH}_2)\text{OH}]_2\text{Mg} \cdot 3\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$ , aus Nadeln oder Prismen bestehende, in Ammoniumchlorid nicht, in Wasser fast nicht lösliche mikroskopische Körnchen, das *neutrale Magnesiumsalz*,  $\text{PONH}_2\text{OMgO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , sehr charakteristische Tafeln, das *saure Mangansalz* schwach rothe, mikroskopische Krystalle, das *neutrale Mangansalz* einen amorphen, weißen Niederschlag, das *saure Zinksalz* in Essigsäure und Ammoniak lösliche, in Wasser schwer lösliche, kleine, wohl ausgebildete rhombische Prismen oder hexagonale Tafeln, das neu-

*trale Zinksalz* einen weissen, amorphen Niederschlag, das *saure Kobaltsalz* rothe, in Wasser schwer, in Ammoniak lösliche Körnchen, das *neutrale Kobaltsalz* einen amorphen, rothen Niederschlag, das *saure Nickelsalz* kleine, krystallinische, in Wasser schwer lösliche Körnchen, das *neutrale Nickelsalz* einen fast farblosen, amorphen Niederschlag, das *saure Eisenoxydulsalz* fast farblose, mikroskopische, anscheinend dem regulären System angehörende Krystalle, das *neutrale Eisenoxydulsalz* einen schmutziggünen, amorphen Niederschlag, das *saure* und *neutrale Eisenoxydsalz* weisse, amorphe Niederschläge, das *neutrale Aluminiumsalz* einen weissen, in Ammoniak vollständig löslichen, amorphen Niederschlag, das *neutrale Chromsalz* einen fast farblosen, amorphen Niederschlag, das *saure Kupfersalz* in Wasser fast unlösliche Rosetten, das *neutrale Kupfersalz* einen amorphen Niederschlag, das *saure Cadmiumsalz* einen krystallinischen Niederschlag, das *saure Bleisalz* einen aus strahligen Blättchen bestehenden Niederschlag. Das *saure Silbersalz*,  $\text{PONH}_2\text{OAgOH}$ , krystallisirt in dicken, kurzen, in Wasser schwer, in Salpetersäure, Essigsäure und Ammoniak leicht löslichen, hexagonalen Prismen mit pyramidalen Enden und verwandelt sich beim Erhitzen in Silberhexametaphosphat. Das *neutrale Silbersalz*,  $\text{PONH}_2(\text{OAg})_2$ , wird in charakteristischen, farblosen, mikroskopischen, rhombischen Tafeln erhalten, welche sich, ebenso wie das saure Silbersalz, am Licht nicht verändern, sich fast nicht in Wasser, leicht in Salpetersäure und Ammoniak lösen und sich beim Erhitzen auf  $180^\circ$  wahrscheinlich in das Silbersalz der Pyrimidophosphorsäure,  $\text{NH}[-\text{PO}(\text{OH})_2, -\text{PO}(\text{OH})_2]$ , verwandeln. Die freie *Amidophosphorsäure*,  $\text{PONH}_2(\text{OH})_2$ , wurde noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten. Sie krystallisirt in dicken Tafeln, ist unlöslich in Alkohol, mit süßlichem Geschmack leicht löslich in Wasser, giebt mit Silbernitrat ohne Zusatz von Ammoniak oder Alkohol keinen Niederschlag und entwickelt mit kaustischen Alkalien kein Ammoniak. Sie besitzt saure Reaction, während die sauren Alkalisalze neutral reagiren. Wt.

W. R. Hodgkinson. A magnesium compound of diphenyl<sup>1)</sup>. — Magnesium wirkt bei  $150^\circ$  sehr energisch auf Phenylhydrazin ein, wobei Anilin, Benzol, Ammoniak und Stickstoff entweichen. Es bleibt eine nicht flüchtige, fast weisse Magnesiumverbindung zurück, die sich in siedendem Benzol und in Cymol löst und beim Abkühlen oder Abdampfen als braunes, amorphes Pulver ab-

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 191.

setzt, das bei mäßiger Erwärmung an der Luft Feuer fängt und sich unter Abscheidung von Magnesia und viel Kohle zersetzt. Die Substanz enthält nur  $1\frac{1}{2}$  Proc. Stickstoff, der wahrscheinlich nur in Form einer Verunreinigung vorhanden ist, nicht aber in Form einer Magnesiumverbindung des Phenylhydrazins oder des Anilins. Bei der Erhitzung der Substanz bei Luftabschluß geht etwas Diphenyl über. Durch Wasser wird sie in der Wärme zersetzt. Die Verfasser nehmen an, daß *Magnesiumdiphenyl* bei der Einwirkung des Magnesiums auf Phenylhydrazin entsteht. *Bdl.*

Lothar Meyer. *Magnesiumdiphenyl*<sup>1)</sup>. — Eine Mittheilung W. R. Hodgkinson's (vorstehendes Referat), in der derselbe über eine Verbindung berichtet, die wahrscheinlich *Magnesiumdiphenyl* ist, veranlaßt den Verfasser zu bemerken, daß *Fleck* im Tübinger Universitätslaboratorium vor Kurzem *Magnesiumdiphenyl* hergestellt hat durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Magnesium auf 200 bis 260°. Dasselbe ist ein voluminöses Pulver, nur in einem Gemisch von Aether und Benzol löslich. Es ist selbstentzündlich; bei langsamer Oxydation entsteht ein Phenylat. Wasser verwandelt das *Magnesiumdiphenyl* in Benzol und Magnesiumhydroxyd; durch Brom entsteht Brombenzol und Magnesiumbromid. Durch Benzalchlorid erhält man Triphenylmethan, durch Phosphortrichlorid Diphenylphosphorchlorür. Vor Quecksilberdiphenyl hat es den Vorzug, daß es leicht beide Phenylgruppen gegen andere Radicale austauscht und nicht eine dem Quecksilberphenylchlorid analoge Verbindung giebt. *Bru.*

L. Pesci<sup>2)</sup> beschrieb einige von ihm dargestellte organische Quecksilberderivate des Dimethylanilins. Er erhielt durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf Dimethylanilinacetat, oder auch von Quecksilberacetat auf Dimethylanilin eine Verbin-

dung von der Formel  $\text{Hg}[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \text{Hg}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2, -\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]$ , welche 2 At. Quecksilber enthielt, die ganz verschiedene Stellen einnehmen, indem das eine an die beiden Stickstoffatome gebunden ist und wie das Quecksilber in den Mercuriammoniumverbindungen functionirt, das andere dagegen wie bei dem Quecksilberdiphenyl in die beiden Benzolkerne eingeschoben ist. Da das Quecksilber und der Stickstoff in derselben die *p*-Stellung einnehmen, wird die Verbindung als *p-Quecksilberdiphenyltetramethylquecksilberdiammoniumacetat* bezeichnet. Sie bildet feine, farblose, in siedendem Alkohol, Benzol, Chloroform

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 237. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 521; Accad. dei Lincei Rend. 2, II, 433—440.



und Eisessig leicht, in Wasser nicht lösliche, bei 162° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzende Nadeln und wird durch Behandeln mit Chlornatrium oder auch mit Chlorcalcium in das *p*-Quecksilberdiphenyltetramethylquecksilberdiammoniumchlorid, Hg

$[-C_6H_4-NHg(CH_3)_2Cl, -C_6H_4N(CH_3)_2Cl]$ , übergeführt, welches aus siedendem Benzol in glänzenden, farblosen, in Wasser unlöslichen, am Licht sich verändernden, hexagonalen Tafeln krystallisiert. Beim Behandeln des Acetates mit kaustischem Kali erhält man das *p*-Quecksilberdiphenyltetramethylquecksilberdiammoniumoxyd-

hydrat, Hg $[-C_6H_4NHg(CH_3)_2OH, -C_6H_4N(CH_3)_2OH]$ , in mikroskopischen, anscheinend dem trimetrischen System angehörenden, kleinen, in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser leicht löslichen, bei 150° sich gelb färbenden und bei 179° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzenden Prismen von stark alkalischer Reaction. Dasselbe wird durch Behandeln mit einfach Schwefel-

natrium nach der Gleichung:  $Hg[-C_6H_4NHg(CH_3)_2OH, -C_6H_4N(CH_3)_2OH] + Na_2S = Hg[-C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + HgS + 2NaOH$  in Quecksilbersulfid und das schon von Michaelis und Schenk<sup>1)</sup> beschriebene *p*-Quecksilberdimethylanilin gespalten. Beim Behandeln mit Jodmethyl geht es in das äusserst feine, biegsame, in kaltem Wasser sehr wenig, in siedendem Wasser leicht, in siedendem Alkohol wenig, in Chloroform und Benzol nicht lösliche, bei 218° sich gelb färbende und bei 230° schmelzende Nadeln bildende *p*-Quecksilberdiphenylhexamethyldiammoniumjodid, Hg $[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2$ , über, welches ebenfalls durch Einwirkung von Jodmethyl auf das *p*-Quecksilberdimethylanilin von Michaelis und Schenk (l. c.) gewonnen, durch einfach Schwefelnatrium in Quecksilbersulfid und Trimethylphenylammoniumjodid gespalten wird und durch Silberoxyd in das eine farblose, stark alkalische, aus der Luft rasch Kohlensäure aufnehmende Flüssigkeit darstellende *p*-Quecksilberdiphenylhexamethyldiammoniumoxydhydrat, Hg $[C_6H_4N(CH_3)_3OH]_2$ , übergeführt wird. Beim Behandeln des Jodids mit Silberchlorid wird das *p*-Quecksilberdiphenylhexamethyldiammoniumchlorid in feinen, in Wasser äusserst leicht, in Alkohol leicht löslichen Nadeln erhalten. Dasselbe giebt mit Quecksilberchlorid ein *Doppelsalz*, welches in Täfelchen krystallisiert, unter Zersetzung bei 225° schmilzt und sich leicht in siedendem, sehr wenig in kaltem Wasser löst, und spaltet sich beim Behandeln mit Brom

<sup>1)</sup> JB. f. 1888, S. 2224 ff.

in Quecksilberbromid und *p*-Bromtrimethylphenylammoniumchlorid, welches schöne, rhombische, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Tafeln darstellt und mit Platinchlorid ein in durchsichtigen Nadelchen krystallisirendes *Platindoppelsalz*,  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{CH}_3)_3\text{NCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , liefert. Beim Behandeln mit Jodkalium verwandelt sich das Chlorid in das farblose, undurchsichtige, unter Zersetzung bei  $185^\circ$  schmelzende Prismen bildende *Jodid*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{CH}_3)_3\text{NJ}$ . — Im Anschluß hieran wies Verfasser<sup>1)</sup> nach, daß die früher von ihm<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Anilin auf Quecksilberoxyd und von Methylanilin auf Quecksilberacetat erhaltenen, als *Quecksilberphenylamin* und *Methylphenylmercuriumammoniumoxydhydrat* bezeichneten Verbindungen beim Behandeln mit Jodmethyl in das oben beschriebene *p*-Quecksilberdiphenylenhexamethyldiammoniumjodid übergehen und daß demnach das Quecksilberphenylamin als *p*-Quecksilberdiphenylenquecksilberdiamin und das Methylphenylmercuriumammoniumoxydhydrat als *p*-Quecksilberdiphenyldimethylquecksilberdiammoniumoxydhydrat bezeichnet werden muß. Das *p*-Quecksilberdiphenylenquecksilberdiamin spaltet sich beim Behandeln mit einfach Schwefelnatrium in Quecksilbersulfid und in das schwach gelb gefärbte, bei  $124^\circ$  unter Zersetzung schmelzende, in Chloroform leicht, in Benzol und Alkohol sehr wenig, in Aether nicht lösliche Nadeln bildende *p*-Quecksilberanilin,  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ , und das *p*-Quecksilberdiphenyldimethylquecksilberdiammoniumoxydhydrat wird in gleicher Weise in das *p*-Quecksilbermethylanilin,  $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{CH}_3)]_2$ , übergeführt, welches aus Benzol in farblosen, glänzenden, bei  $178$  bis  $179^\circ$  schmelzenden, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslichen Nadeln krystallisiert. *Wt.*

A. Piccinini<sup>3)</sup> stellte einige vom Diäthylanilin sich ableitende organische Quecksilberverbindungen dar. Er erhielt durch Einwirkung von Diäthylanilin auf Quecksilberacetat und ebenso von Diäthylanilinacetat auf Quecksilberoxyd *p*-Quecksilberdiphenylen-tetraäthylquecksilberdiammoniumacetat,  $\text{Hg}[-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2, -\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]$ , in langen, farblosen, seideglänzenden, in Alkohol, Aether und Essigäther leicht, in Benzol sehr leicht, in Wasser nicht löslichen, bei  $104,4^\circ$  schmelzenden und sich gegen  $182^\circ$  zersetzenden Nadeln. Dasselbe wird durch Doppelzersetzung mit Chlorkalium in das feine, farblose, in Alkohol leicht, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser ziemlich lösliche, bei

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 529. — <sup>2)</sup> JB. f. 1892, S. 2096 ff.; Gazz. chim. ital. 22, I, 373. — <sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 534.

164,5° schmelzende Nadeln bildende *p*-Quecksilberdiphenylentetraäthylquecksilberdiammoniumchlorid,  $\text{Hg}[-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl})-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$ , übergeführt und verwandelt sich beim Behandeln mit kaustischem Kali im Ueberschufs in das *p*-Quecksilberdiphenylentetraäthylquecksilberdiammoniumoxydhydrat,  $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH})-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}]$ , welches farblose, in den gebräuchlichen Solventien, mit Ausnahme von siedendem Wasser, unlösliche, gegen 165° sich gelb färbende und bei 200° unter Zersetzung schmelzende Nadeln von stark alkalischer Reaction darstellt und durch Schwefelnatrium in Quecksilbersulfid und *p*-Quecksilberdiäthylanilin,  $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , gespalten wird. Dieses erwies sich als vollständig identisch mit dem direct durch Erhitzen von *p*-Bromdiäthylanilin (20 g) mit Natriumamalgam (200 g) von 1,5 Proc. in Xylollösung (20 g) unter Zusatz von Essigäther (1,5 g) dargestellten *p*-Quecksilberdiäthylanilin, welches aus Benzol in farblosen, durchsichtigen, in Aether löslichen, in Alkohol und Wasser nicht löslichen, bei 160,6° schmelzenden Prismen krystallisirt. Beim Behandeln mit Jodmethyl verwandelt sich das *p*-Quecksilberdiphenylentetraäthylquecksilberdiäthylammoniumoxydhydrat unter Abscheidung von Quecksilberjodid in *p*-Quecksilberdiphenylentetraäthyl-dimethyldiammoniumjodid,  $\text{Hg}[-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{J}]_2$ , welches auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf *p*-Quecksilberdiäthylanilin entsteht und kleine, farblose, bei 202,8° unter Zersetzung schmelzende, in Alkohol lösliche, in Aether und Benzol unlösliche Prismen bildet. Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd wird es in das eine farblose, stark alkalische, aus der Luft Kohlensäure anziehende Flüssigkeit darstellende *p*-Quecksilberdiphenylentetraäthyl-dimethyldiammoniumoxydhydrat und durch Behandeln mit Chlorsilber in das *p*-Quecksilberdiphenylentetraäthyl-dimethyldiammoniumchlorid übergeführt. Dieses bildet feine, farblose, zerfließliche Nadeln und liefert mit Quecksilberchlorid ein aus siedendem Wasser in glänzenden, farblosen, bei 168° erweichenden und bei ungefähr 200° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisirendes Doppelsalz. Durch Schwefelnatrium wird das *p*-Quecksilberdiphenylentetraäthyl-dimethyldiammoniumjodid in Quecksilbersulfid und Diäthylmethylphenylammoniumjodid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{J}$ , gespalten, welches aber nicht in fester Form, wie Claus und Howitz<sup>1)</sup> dasselbe

<sup>1)</sup> JB. f. 1884, S. 685 ff.

beschreiben, sondern nur als ölige Flüssigkeit erhalten werden konnte und deshalb in das Chlorid und dieses in das Quecksilber- und Platindoppelsalz umgewandelt wurde. Das *Quecksilberdoppelsalz*,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{Cl}]_2 \cdot \text{HgCl}_2$ , krystallisirt in farblosen, bei  $100,6^\circ$  schmelzenden und bei  $200^\circ$  sich zersetzenden prismatischen Nadeln und das *Platindoppelsalz*,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , in kleinen, pomeranzengelben, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leicht löslichen Prismen. Wt.

G. Ruspaggiari<sup>1)</sup> stellte einige vom Aethylanilin sich ableitende organische Quecksilberverbindungen dar. Er erhielt durch Einwirkung von Aethylanilin auf Quecksilberacetat in alkoholischer Lösung *p*-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilber-

*diammoniumacetat*,  $\text{Hg}[-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}[\text{HgH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2, -\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]$ , in farblosen, durchsichtigen, in kaltem Wasser unlöslichen, in siedendem Wasser sich zersetzenden, in Benzol leicht, in Aether fast nicht löslichen, bei  $130^\circ$  schmelzenden Prismen. Dasselbe wird in alkoholischer Lösung durch Behandeln mit alkoholischer Chlorcalciumlösung in das in schönen, hexagonalen, farblosen, glänzenden, bei  $142^\circ$  schmelzenden, in kaltem Wasser unlöslichen, in siedendem Wasser sich zersetzenden Blättchen krystallisirende *p*-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammonium-

*chlorid*,  $\text{Hg}[-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}[\text{HgH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}, -\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}]$ , umgewandelt und durch Behandeln mit kaustischem Kali in das sehr schöne, farblose, in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem Wasser ziemlich, in Aether nicht lösliche, bei  $145^\circ$  ohne zu schmelzen sich zersetzende Nadeln von stark alkalischer Reaction bildende *p*-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumoxyd-

*hydrat*,  $\text{Hg}[-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}[\text{HgN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}, -\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}]$ , übergeführt. Dieses liefert beim Behandeln mit Jodmethyl Quecksilberjodid und *p*-Quecksilberdiphenylendimethyläthylidiammoniumjodid,  $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{J}]_2$ , welches aus siedendem Wasser in langen, farblosen, seideglänzenden, bei  $202^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd das eine stark alkalische, aus der Luft Kohlensäure anziehende Flüssigkeit bildende *Hydroxyd* liefert und beim Behandeln mit Chlorsilber in das feine, in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem Wasser leichter, in Alkohol wenig lösliche, bei  $169^\circ$  schmelzende Nadeln darstellende *Chlorid* übergeht. Durch

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 544.

Schwefelnatrium endlich wird das p-Quecksilberdiphenylendi-äthylquecksilberdiammoniumoxydhydrat in Quecksilbersulfid und p-Quecksilberäthylanilin,  $\text{Hg}[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2$ , gespalten, welches letztere aus Xylol in farblosen, durchsichtigen, in Benzol spärlich, in Alkohol wenig löslichen Nadeln, aus Benzol oder Alkohol in glänzenden, bei 166° schmelzenden Blättchen krystallisiert erhalten wird. Wt.

G. Perrier. Ueber eine gewisse Anzahl metallorganischer Verbindungen der aromatischen Reihe<sup>1)</sup>. — Verfasser hat früher in Gemeinschaft mit Louise gezeigt, daß die wasserfreien Chloride des Aluminiums und Eisens sich mit aromatischen Ketonen verbinden. Diese Eigenschaft der Chloride erstreckt sich, wie Verfasser in der vorstehenden Abhandlung zeigt, auch auf Aether, Ketophenole und Phenole. *Aluminiumchlorid und Phenyläther*: Phenylbenzoat, das Dibenzoat des Resorcins oder Hydrochinons, Phenylphthalat geben beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung krystallinische, in Schwefelkohlenstoff wenig lösliche Körper. Das mit Phenylbenzoat erhaltene Product bildet farblose Krystalle, die sich rasch an der Luft zersetzen; Wasser zersetzen sie gleichfalls. Die Verbindung entspricht der Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5)_2\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Die mit dem Dibenzoat des Resorcins gebildete Aluminiumchloridverbindung ist nach der Formel  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{Al}_2\text{O}_6$  zusammengesetzt. *Aluminiumchlorid und Ketophenole*. Erhitzt man die Naphthole ( $\beta$ ) mit Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstofflösung bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid einige Stunden zum Kochen, so scheiden sich beim Erkalten goldgelbe Krystalle ab, die der Formel  $(\text{OH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{COC}_6\text{H}_5)_2\text{Al}_2\text{Cl}_6$  entsprechen und durch Wasser in Aluminiumchlorid und Benzoylnaphthol,  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2$  (blafs gelbe Nadeln, Schmelzp. 141°), zerfallen. *Aluminiumchlorid und Phenole*. Auch Chloraluminium und Phenole reagiren, Phenol giebt farblose Blättchen, Thymol röthlichweisse, an der Luft veränderliche Krystalle,  $\beta$ -Naphthol ein grünlichgelbes, krystallinisches Pulver. Alle diese Producte werden durch Wasser zerlegt. Eisenchlorid giebt analoge Producte. Tr.

G. Perrier<sup>2)</sup> beschrieb einige der aromatischen Reihe angehörende Organometallverbindungen. Im Anschluß an seine früheren Mittheilungen über die Verbindungen von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit Ketonen, Ketophenolen, Aethern, Phenolen (siehe vorstehendes Ref.) beschrieb er einige Verbindungen von Aluminiumchlorid mit Säurechloriden. Durch Erhitzen von Benzoyl-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 1140—1143. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1298.

chlorid (10 g) in Schwefelkohlenstofflösung (150 ccm) mit frisch bereitetem Aluminiumchlorid erhielt er die *Verbindung*  $(C_6H_5COCl)_2 Al_2Cl_6$  in großen, farblosen, an der Luft sich schnell dissociirenden Tafeln. Durch Wasser wird die Verbindung zu einem Gemisch von Aluminiumchlorid, Salzsäure und Benzoësäure zersetzt. Mit Diphenyl verbindet sie sich zu dem Körper  $[C_6H_5COC_6H_4(C_6H_5)]_2 Al_2Cl_6$ , welcher honiggelbe, an der Luft sich rasch zersetzende Nadeln bildet, die sich durch Wasser in Aluminiumchlorid und p-Benzoyldiphenyl zersetzen. Mit Reten verbindet sie sich zu dem rothe Krystalle darstellenden *Körper*  $(C_6H_5COC_{13}H_{17})_2 Al_2Cl_6$  und mit  $\beta$ -Naphthol zu dem goldgelben *Körper*  $(C_6H_5COC_{10}H_7)_2 Al_2Cl_6$ . Ebenso wie Benzoylchlorid scheinen sich auch Phtalsäurechlorid und Buttersäurechlorid in Schwefelkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid zu verbinden. Wt.

### Albuminate.

Th. Bokorny. Die nicht organisirten activen Proteinstoffe<sup>1)</sup>. — Das active Albumin ist ein sehr labiler Stoff, dessen Labilität durch gleichzeitige Anwesenheit und Nebeneinanderlagerung von Aldehyd- und Amidgruppen bedingt wird. Bei den geringsten Eingriffen geht der labile Proteinstoff in einen stabilen über, indem Aldehyd- und Amidgruppen in einander eingreifen und Atomverschiebungen erleiden. Dieses nicht organisirte active Protein läßt sich in Form glänzender Kugeln ausscheiden, wenn man 0,1 proc. Lösung von Coffein oder 0,5 proc. Lösung von Antipyrin auf sie einwirken läßt. Diese Ausscheidungen wurden von Loew *Proteosomen* genannt. Die Proteosomen geben sämmtliche mikrochemische Eiweißreactionen und sind äußerst leicht veränderlich. Der Proteosomen bildende Eiweißstoff ist in den Pflanzen als Reservestoff angehäuft. Er kommt reichlich in den Tentakeln von Drosera, in den Blättern von Nepenthes phyllamphora und in vielen anderen Pflanzen vor. Die Ausscheidung desselben in glänzenden Kugeln wurde von Ch. Darwin Aggregation genannt und als Lebensreaction erklärt, die in abgestorbenen Zellen auf keine Weise hervorgerufen werden kann. Wr.

N. v. Lorenz. Zum Verhalten der Eiweißkörper gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure<sup>2)</sup>. — Reine Eiweißkörper wurden darauf geprüft, ob sie Reste von der Form  $O-C_nH_{2n+1}$  (speziell

<sup>1)</sup> Pflüger's Arch. 55, 127; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 656. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 17, 457—458.

O-CH<sub>3</sub>) enthalten, welche nach Zeisel<sup>1)</sup>-Benedikt'scher Methode durch Jodwasserstoff abgespalten und in Alkyljodide übergeführt werden können, die bei der Destillation im Kohlensäurestrom in alkoholische Silbernitratlösung gelangen und schliesslich als Jodsilber gewogen werden. Mehrere geprüfte Proteinkörper lieferten kein Jodsilber und sollen demnach keine Oxalkylreste O-CH<sub>3</sub> und O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> enthalten. Wr.

E. Salkowski. Zur Chemie des Albumins des Hühnereies<sup>2)</sup>. — Eine Lösung von Hühnereiweifs wird coagulirt nach der vorherigen Neutralisation mit Essigsäure. Das Filtrat enthält eine Albumose, die nach dem Erhitzen ihrer Lösung auf dem Wasserbade ihre Löslichkeit verliert und in eine Anhydridform übergeht. Sie enthält Stickstoff und 1,72 Proc. Schwefel. Der gährungsfähige Zucker, den das Albumin enthält, ist nach Verfasser Traubenzucker. Wr.

H. Scholl. Bacteriologische und chemische Studien über das Hühnereiweifs<sup>3)</sup>. — Das normale, frische Hühnereiweifs enthält gebundene Kohlensäure, die auf Zusatz von Säure schon in der Kälte frei wird und hauptsächlich als Dicarbonat, nur zum geringsten Theile als Monocarbonat sich vorfindet. Bei der Erwärmung auf 60° entweicht aus dem Eiweifs ein Theil der Kohlensäure, während das Eiweifs selbst ganz allmählich gerinnt. „Gerinnungstemperatur“ ist keine Bezeichnung wie Schmelzpunkt, Siedepunkt etc., da eine bestimmte Temperatur, bei welcher die Gerinnung eintritt, ohne Weiteres nicht angegeben werden kann, wenn man nicht gleichzeitig einen Zeitpunkt feststellt, bis zu dem bei einer bestimmten Temperatur eine völlige Gerinnung eingetreten sein mufs. Die Gerinnung des Hühnereiweiffes steht im engsten Zusammenhang mit der Kohlensäureabspaltung und kann so gedacht werden, dafs unter Annahme der Formel für das Hühnereiweifs Alkali-O-CO-O-Eiweifs zwei Moleküle zusammentreten zur Bildung von geronnenem Eiweifs von der Formel [Eiweifs]<sub>2</sub>O. Zugleich wird Alkalimonocarbonat gebildet und Kohlensäure entweicht. Aus nicht coagulirbarem Alkalialbuminat gelingt es, durch einfaches Einleiten von Kohlensäure wieder normales, gerinnbares Eiweifs zu erhalten. — Im normalen Eiweifs nimmt Verfasser Atomgruppen an, die bacterienvernichtende Wirkung zeigen analog der Thatsache, dafs Verbindungen mit

---

<sup>1)</sup> Monatsh. Chem. 1885, S. 989. — <sup>2)</sup> Centr.-Bl. f. med. Wiss. 31, 513; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 532–533. — <sup>3)</sup> Arch. Hyg. 17, 536–551; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 755.

gewissen Atomgruppen Desinfectientia sind. Beim Erhitzen tritt unter Kohlensäureabspaltung eine Umlagerung dieser wirksamen Gruppen ein, die bei Behandlung mit Kali wieder regeneriert werden. Sowohl das Globulin, wie das Albumin des Hühnereiwisses besitzen stark bactericide Eigenschaften, wenn man sie mit verdünnter Kalilauge behandelt. *Rh.*

J. Maumené. Phosphoralbuminate<sup>1)</sup>. — Durch Ausfällen von Eiweißlösungen mit Phosphorsäure und Behandlung des abfiltrirten Niederschlages mit Alkalicarbonaten werden unkrystallisirbare Körper, Phosphoralbuminate, erhalten, die als Nahrungsmittel verwendbar sein sollen. *Bs.*

Leo Liebermann. Neuere Untersuchungen über das Lecithalbumin<sup>2)</sup>. — In der Leber und Lunge hat Verfasser große Mengen Lecithalbumin gefunden. In den Nieren findet sich weniger von diesem Stoffe und in der Schleimhaut des Darmtractus äußerst wenig. Im Lecithalbumin läßt sich der lecithinartige Körper vom Eiweiß nur mit den chemischen Agentien trennen, Lecithalbumine sind saure Körper, die viele Basen, Albumin und Fett zu binden vermögen. *Wr.*

J. L. B. van der Mark. Eiweißstudium<sup>3)</sup>. — Gut mit Wasser gewaschenes und getrocknetes Fibrin löst sich beim Stehen mit Chloroform und Wasser etwa zu 70 Proc. auf. Dafs dies nicht, wie Salkowski annimmt, eine Wirkung der Bacterien ist, geht daraus hervor, dafs die Anwesenheit von Chloroform unbedingt Erfordernis ist. Der in Chloroform lösliche Theil giebt keine Reactionen von peptonisirtem Eiweiß. Der in Chloroform unlösliche Theil löst sich in Alkalien und verhält sich ganz wie ein Eiweißkörper. *v. Lb.*

M. Arthus. Sur les caséines et les fibrines<sup>4)</sup>. — Die *Caseine* (natives, durch Labferment modificirtes, durch Labferment bei Gegenwart einer Calciumverbindung gefälltes Casein) sind in destillirtem Wasser unlöslich, in Alkalien, alkalischen Erden, alkalischen und Alkalierdphosphaten, Fluornatrium, Kali- und Ammonoxalat löslich, durch Sättigung mittelst Ammon- oder Magnesiumsulfat in der Kälte aus ihren Lösungen fällbar. Sie sind weder durch Hitze, noch durch Säuren oder Alkohol coagulirbar. Die nativen Eiweißstoffe kann man eintheilen in a) die

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 293; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 108. — <sup>2)</sup> Arch. physiol. 54, 573; Ref.: Chemikerzeit. 17, 229. — <sup>3)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 154—158; Chem. Centr. 64, II, 84. — <sup>4)</sup> C. R. Soc. de Biologie 1893, p. 327; Ref.: Centr. f. Physiologie 7, 335.



coagulirbaren Eiweißstoffe, *Albumine* und *Globuline*, und b) die uncoagulirbaren Eiweißstoffe, *Caseïne*. Neben Caseïn enthält die Milch noch coagulirbare Eiweißstoffe. — *Fibrin* löst sich in mehreren Salzlösungen, so in 1 proc. Fluornatriumlösung. Beim Erhitzen scheidet diese Lösung zunächst bei 52 bis 56° ein erstes starkes Gerinnsel aus, ein zweites bei 64 bis 75°. Die Fibrinlösung verhält sich also wie die des *Fibrinogens*, die sich ebenfalls bei + 56° in zwei Eiweißkörper spaltet. Fibrin und Fibrinogen sind daher Globuline, die eine gemeinsame Eigenschaft besitzen.

*Rh.*

L. Hugounenq. Untersuchungen über die Filtration der Caseïnlösungen durch die Thonzellen<sup>1)</sup>. — Verfasser hat beobachtet, daß bei der Filtration der alkalischen Caseïnlösungen ein Theil des Caseïns auf dem Filter bleibt.

*Wr.*

A. Béchamp. Sur la caséïne et le phosphore organique de la caséïne<sup>2)</sup>. — In einer früheren Mittheilung wurde eine Methode zur Erhaltung des aschefreien Caseïns beschrieben<sup>3)</sup>. In solchem aschefreien Caseïn wurde P und S auf folgende Weise bestimmt. Das getrocknete Caseïn wurde mit Wismuthnitrat versacht. Die Asche enthielt nur Wismuthoxyd, Phosphorsäure und Schwefelsäure. In der Asche wurden Phosphorsäure und Schwefelsäure quantitativ bestimmt. Die Bestimmungen ergaben 0,752 Proc. P und 0,043 Proc. S im Caseïn.

*Wr.*

Lilienfeld. Farbenreactionen des Mucins<sup>4)</sup>. — Das Mucin färbt sich in dem Ehrlich'schen Gemisch grün. Eine Electionsfärbung, die scharf Mucin- und Nucleinstoffe zu unterscheiden gestattet, besteht darin, daß, wenn man das Mucin in die Benda'sche Mischung (Lichtgrün S und Safranin) einträgt, so färbt es sich grün, während Nucleïne roth gefärbt werden. Es wurde das Mucin aus der Achillessehne des Rindes verwendet.

Carl Th. Mörner. Ueber eine im Hühnerweiß in reichlicher Menge vorkommende Mucinsubstanz<sup>5)</sup>. — Das im Hühnerweiß enthaltene *Ovomucoid*, welches schon Neumeister unter dem Namen *Pseudopepton*<sup>6)</sup> erwähnte, wurde nach folgenden Methoden dargestellt. 1. Das Filtrat von den coagulirten Eiweißstoffen wurde eingetrocknet, die gebliebenen Lamellen wurden mit Wasser bis zur Quellung und dann mit Alkohol ausgewaschen. 2. Das Filtrat wurde wässerig concentrirt, mit Alkohol gefällt,

<sup>1)</sup> Ann. chim. phys. 28, 528—537. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 117, 1085—1088. — <sup>3)</sup> Recueil des Savants étrangers 28, Nr. 3. — <sup>4)</sup> Du Bois-Reym. Arch. 1893, S. 554; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 176. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 525—532. — <sup>6)</sup> Zeitschr. f. Biologie, N. F., 9, 369.

wieder dreimal gelöst und gefällt. 3. Das Filtrat wurde durch Sättigung mit Natriumsulfat in der Wärme niedergeschlagen, gelöst und wieder zweimal niedergeschlagen und gelöst. 4. Das Filtrat wurde nach Neumeister's Vorschrift mit Ammoniumsulfat gesättigt, der entstandene Niederschlag dialysirt, wobei er sich löste, und mit Alkohol in der Wärme niedergeschlagen. Die Lösung des erhaltenen Präparates ist fast farblos, beim Schütteln stark schäumend, nicht fadenziehend oder in erheblichem Grade dickflüssig. Mineralsäuren, Phosphormolybdänsäure, Essigsäure, Pikrinsäure, Citronensäure geben keinen Niederschlag. Es wird dagegen von Phosphorwolframsäure und Gerbsäure gefällt. Durch Metallsalze wird es nicht gefällt, nur von Bleiessig mit Ammon. Millon'sche, Xantoproteinreaction und Biurereaction fallen positiv, Liebermann'sche und diejenige von Adamkiewicz negativ aus. Das Ovomucoid liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure eine reducirende Substanz. Es enthält 12,65 Proc. N und 2,20 Proc. S. Der Schwefel spaltet sich mit Alkalien leicht ab. Das Hühnereiweiß enthält ca. 11,6 Proc. organischer Trockensubstanz und darunter ca. 1,45 Proc. Ovomucoid. Durch das Nachweisen einer Mucoidsubstanz im Hühnereiweiß hat eine von Hoffmeister ausgesprochene Vermuthung der Existenz einer sehr schwefelreichen Substanz im Hühnereiweiß Bestätigung erhalten. Wr.

H. J. Hamburger. Der Einfluss von Säure und Alkali auf defibrinirtes Blut<sup>1)</sup>. — Kohlensäure macht die Blutkörperchen venös, sie verändert deren Permeabilität, wodurch eine Auswechslung zwischen den Bestandtheilen der Blutkörperchen und des umgebenden Serums stattfindet. Verfasser hat Versuche angestellt, um zu erfahren, ob auch andere Säuren dieselbe Wirkung ausüben können. Es hat sich erwiesen, daß durch die Einwirkung von Säuren und Alkalien auf defibrinirtes Blut eine Auswechslung zwischen den Bestandtheilen von Blutkörperchen und Serum stattfindet. Diese Wirkung von Säure und Alkali beruht auf einer Aenderung in der Permeabilität der rothen Blutkörperchen. Säure und Alkali ändern die Permeabilität im entgegengesetzten Sinne. Durch die Einwirkung von Säure geben die Blutkörperchen an das Serum vorzüglich Eiweißstoffe ab, nehmen dagegen Chloride und Phosphate daraus auf. Der Einfluss, welchen die Kohlensäure auf die Permeabilität der Blutkörperchen ausübt, ist nicht specifisch für diese Säure. Die Einwirkung des Alkali

<sup>1)</sup> D. B. R. 1892, S. 513; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 260—261.

wird durch Zusatz einer äquivalenten Menge Säure aufgehoben und umgekehrt. Die Aenderung der Permeabilität ist noch zu beobachten bei einer Verdünnung von 1 KOH auf 12 900 Thle. Blut und von 1 HCl auf 40 000 Thle. Blut, entsprechend 0,00775 Proc. KOH und 0,0025 Proc. HCl. Alkali schützt die Blutkörperchen gegen die Wirkung von gallensauren Salzen, von Galle und Chlorammonium, insoweit diese Stoffe das Vermögen besitzen, Farbstoff aus den Blutkörperchen austreten zu lassen. *Wr.*

H. Bertin-Sans et J. Moitessier. Méthode pour démontrer rapidement le déplacement par l'oxygène de l'oxyde de carbone de la carboxyhémoglobine<sup>1)</sup>. — Man setzt ca. 10 Tropfen Kohlenoxydblut in 50 ccm Wasser zu und leitet durch diese Lösung einige Minuten lang einen kräftigen Luftstrom hindurch. Wenn man dann 50 ccm von 20 proc. Natronlauge und einige Tropfen Schwefelammonium zugiebt, so erblickt man sehr rasch ein Spectrum des Hämochromogens, was beweist, daß der Sauerstoff der Luft das Kohlenoxyd aus seiner Verbindung mit dem Hämoglobin ausgedrängt hatte. *Wr.*

H. Bertin-Sans et J. Moitessier. Nouveau procédé pour obtenir de l'oxyhémoglobine à l'aide d'oxyhématine et d'une matière albuminoïde<sup>2)</sup>. — Es wird ein verbessertes Verfahren zur Darstellung der Oxyhämoglobinlösung aus Oxyhématin und einer eiweißartigen Substanz angegeben<sup>3)</sup>. Zum Erhalten der eiweißartigen Substanz wird das defibrinirte Rinderblut mit Aether versetzt, das erhaltene Coagulum wird mit Alkohol nach dem Ansäuern mit Weinsäure erwärmt, das Filtrat wird in Aether eingegossen, die entstandenen weißen Flocken werden gewaschen und in Wasser gelöst. Die erhaltene saure Lösung wird mit Kalilauge titrirt, sie enthält wahrscheinlich ein Acidalbumin. Man bereitet andererseits eine Lösung vor, die eine äquivalente Menge Kalilauge und eine entsprechende Menge Oxyhématin enthält, und mischt fast die ganze Menge dieser Lösung mit der ersten zusammen. Man erhält auf diese Weise eine Lösung des alkalischen Methämoglobins, welches schon leicht in das Hämoglobin und Oxyhämoglobin verwandelt werden kann. *Wr.*

H. Bertin-Sans et J. Moitessier. Oxyhématine, hématine réduite et hémochromogène<sup>4)</sup>. — Wenn die Reduction des Oxyhématins nach den Angaben von Hoppe-Seyler<sup>5)</sup> in Gegenwart

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 722. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 243—244. — <sup>3)</sup> Vgl. Compt. rend. 114, 923. — <sup>4)</sup> Dasselbst 116, 401—403; Bull. soc. chim. [3] 9, 380—382. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 2, 154.

von Ammoniak oder Eiweißstoffen vorgenommen wird, so entsteht das Hämochromogen. Wenn man aber alkalische (ammoniakfreie) Lösungen von Oxyhämatin reducirt, so erhält man ein Zwischenproduct, welches von den Verfassern *reducirtes Hämatin* genannt wird. Sein Spectrum charakterisirt sich durch ein verwaschenes Absorptionsband, dessen Mitte auf  $D$  liegt. Dieser Körper wird durch die Einleitung von Luft in seine Lösung wieder in Oxyhämatin verwandelt. Unter der Wirkung von Ammoniak, Aminen oder von geringen Mengen Eiweißkörper wird das reducirtes Hämatin in Hämochromogen übergeführt. Wr.

H. Bertin-Sans et J. Moitessier. Action de l'oxyde de carbone sur l'hématine réduite et sur l'hémochromogène<sup>1)</sup>. — Unter der Wirkung von Kohlenoxyd auf das reducirtes Hämatin wurde direct eine Verbindung des Kohlenoxyds mit Hämatin erhalten. Unter der Wirkung von Ammoniak oder Eiweißstoffen auf eine so erhaltene Lösung entsteht das Carboxyhämatin von Hoppe-Seyler<sup>2)</sup>, was durch die Aenderung des Spectrums erkennbar ist. Wr.

H. Bertin-Sans et J. Moitessier. Sur la combinaison de matières albuminoïdes et d'hématines extraites du sang de divers animaux<sup>3)</sup>. — Dasselbe Verfahren, wie oben beschrieben, wurde an dem Hämoglobin anderer Thierarten, namentlich an dem Hammel- und Hühnerhämoglobin, angewendet. Auch wurden Versuche angestellt zur Combination des Hämatins einer Thierart mit der eiweißartigen Substanz des Blutes einer anderen Thierart. Die Verfasser versprechen solche combinirten Hämoglobine rein zu isoliren. Wr.

A. B. Griffiths. Sur la  $\delta$ -achroglobine, globine respiratoire contenue dans le sang de quelques Mollusques<sup>4)</sup>. — Vom Verfasser sind bereits beschrieben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Achroglobin (Compt. rend. 115, 259, 474, 738). Hieran schließt sich  $\delta$ -Achroglobin, das im Blute einiger Arten von Doris vorkommt. Der Analyse nach kommt der Substanz die Formel  $C_{659}H_{797}N_{165}SO_{153}$  zu. Sie kommt in zwei Formen vor, als  $\delta$ -Oxyachroglobin und als reducirtes  $\delta$ -Achroglobin. 100 g des  $\delta$ -Achroglobins absorbiren 125 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck. In einer verdünnten Magnesiumsulfatlösung ist sein specifisches Drehvermögen  $[\alpha]_D = -54^\circ$ . Das  $\delta$ -Achroglobin vereinigt sich mit Methan,

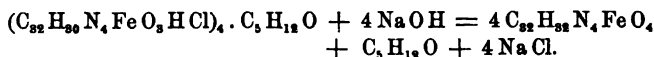
<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 591—592; Bull. soc. chim. [3] 9, 382—384. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 13, 477. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 721. —

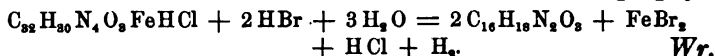
<sup>4)</sup> Compt. rend. 116, 1206—1207.

Acetylen und Aethylen. Die Verbindung mit Aethan ist gelblich, mit Acetylen grünlich, mit Aethylen braun. Die Verbindungen sind im Vacuum dissociirbar. *Bru.*

M. Nencki. Zusammensetzung des Hämatins und Hämatoporphyrins<sup>1)</sup>. — Nencki weist Angriffe von Hoppe-Seyler und Gautier in Bezug auf seine früheren Arbeiten über das Hämatin zurück. Er hat bewiesen, daß das Hämoglobin bei der Behandlung mit verdünnten Säuren oder Alkalien Sauerstoff und Wasserstoff aufnehmen und sich in einen Farbstoff, Hämatin, und einen Eiweißstoff, Globin, spaltet. Bei der Zersetzung des Hämatins mit einer Lösung von Salzsäure in Amylalkohol scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung  $(C_{32}H_{30}N_4FeO_3HCl)_4 \cdot C_5H_{12}O$  aus. Diese Verbindung von Hämatin mit Salzsäure und Amylalkohol nimmt Wasser auf, giebt Salzsäure und Amylalkohol ab und verwandelt sich in Hämatin, wenn man sie mit verdünntem Alkali behandelt:



Bei der Einwirkung von Essigsäure und Bromwasserstoff giebt Häm Eisen ab und verwandelt sich in das Hämatoporphyrin:



Y. Inoko. Einige Bemerkungen über phosphorhaltige Blutfarbstoffe<sup>2)</sup>. — Hoppe-Seyler<sup>3)</sup> zeigte, daß die Oxyhämoglobinkrystalle der Gans phosphorhaltig sind und er wies darauf hin, daß der Nucleingehalt der Blutkörperchen in diesem Falle als Ursache angesehen werden darf. Inoko wollte entscheiden, ob die Gänseblutkrystalle Nuclein enthalten. 15 g Gänsebluthämoglobin wurden in 1 proc. Schwefelsäure suspendirt, erhitzt, mit Baryt alkalisirt, erwärmt, von Baryt befreit, von Pepton gereinigt und mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt, wobei kleine weißse Fällung entstand. Der erhaltene Niederschlag wurde gereinigt und daraus Adeninkrystalle und Golddoppelsalz von Adenin erhalten. Dieser Befund spricht für das Vorhandensein des Nucleins in den Oxyhämoglobinkrystallen. — Die Oxyhämoglobinlösung, aus Pferdeblut dargestellt, gab mit Nucleinsäure einen klebrigen Niederschlag. Das Oxyhämoglobin bildet noch eine zweite Verbindung mit Nucleinsäure. 10 g Oxyhämoglobin wurden in 100 ccm 5 pro Mille Nucleinsäurelösung bei 40° C. gelöst,

<sup>1)</sup> Arch. sciences biol. 2, 121; Ref. in Chem. Centr. 64, II, 95—96. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 57—60. — <sup>3)</sup> Medic. chem. Unters. 169.

filtrirt, abgekühlt, mit Alkohol versetzt und bei 0° gelassen. Daraus krystallisirten Prismen aus, die 0,413 Proc. Phosphor enthielten. Wr.

A. Kossel. Neuere Untersuchungen über die Blutgerinnung<sup>1)</sup>. — Verfasser resumirt den Inhalt neuerer Arbeiten über die Blutgerinnung, zunächst des Werkes von A. Schmidt (Zur Blutlehre, Leipzig, 1892), dann der Untersuchungen von Lilienfeld, Wright, Pekelharing, und kommt zu dem Schlufs, dafs die von den verschiedenen Forschern gewonnenen Resultate in den wesentlichsten Punkten übereinstimmen. Unzweifelhaft hat sich ergeben, dafs gewisse aus den Zellen stammende Stoffe die chemischen Vorgänge im Blutplasma beherrschen. Am klarsten sind diese Anschauungen in den Arbeiten Lilienfeld's entwickelt, nach dem die gerinnungserregende und -hemmende Substanz der Zellen zu einem Atomcomplex, dem *Nucleohiston*, zusammengefügt ist. Dieses Nucleohiston bewirkt, wenn es in die Blutbahn gebracht wird, beide Erscheinungen: ausgedehnte Thrombose in den Gefäfsen und Ungerinnbarkeit des aus der Ader gelassenen Blutes. Auch in dem sogenannten „Gewebsfibrinogen“ von Wooldridge ist das Nucleohiston enthalten. Rh.

Carl Wulff. Beiträge zur Kenntnifs der Nucleinbasen<sup>2)</sup>. — Zur Darstellung des Guanins wird Perugano mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, filtrirt, alkalisirt und mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt, das Guanin mit Ammoniak niedergeschlagen. Die Spaltung des Guanins mit Salzsäure geschieht nach folgender Gleichung:  $C_5H_5N_5O + 7H_2O = 4NH_3 + C_2H_5NO_2 + 2CO_2 + CH_2O_2$ . Wulff hat folgende Verbindungen des Guanins mit Säuren dargestellt: *Guaninbichromat*,  $(C_5H_5N_5O)_2H_2Cr_2O_7$ , *Guaninpikrat*,  $C_5H_5N_5O, C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$ , *ferricyanwasserstoffsäures Guanin*,  $(C_5H_5N_5O)_4H_3Fe(CN)_6 + 8H_2O$ , *nitroferricyanwasserstoffsäures Guanin*,  $(C_5H_5N_5O)_2H_3(CN)_5NOFe + 1\frac{1}{2}H_2O$ , *Guaninmelaphosphat*,  $C_5H_5N_5O, HPO_3 + xH_2O$ . Außerdem wurde erhalten: *Guaninsilberpikrat*,  $C_6H_4AgN_5O, C_6H_2(NO_2)_3OH + 1\frac{1}{2}H_2O$ , Verbindung  $C_6H_5N_5O, HJ.2BiJ_3 + 2H_2O$ , *Acetylguanin*,  $C_5H_4N_5OCOCH_3$ , welches bei 260° noch unverändert bleibt, *Propionylguanin*,  $C_6H_4N_5O.COCH_2CH_3$ , welches ebenfalls bei 260° unverändert bleibt, *Benzoylguanin*,  $C_6H_4N_5O.COC_6H_5$ , *Aethylguanin*,  $C_5H_4N_5OC_2H_5$ . Wr.

<sup>1)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 30, 498—501. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 17, 468—495.

A. Kossel. Ueber die Nucleinsäure<sup>1)</sup>. — Gewisse Proteide bestehen aus einem Eiweiskerne und aus Nucleinsäure, die als Seitenkette an den Kern gebunden ist. Nucleinsäure geht leicht mit Eiweiskörpern Verbindungen ein. Kossel untersuchte Nucleinsäure der Hefe. Unter der Wirkung siedender verdünnter Säuren auf diese Nucleinsäure erhält man als Spaltungsproducte Nucleinbasen und eine kohlenhydratähnliche reducirende Substanz. Diese Substanz giebt zwei Hydrazone: ein Phenylglucosazon, welches bei 204 bis 205° schmilzt, und ein bei 150° schmelzendes, welches wahrscheinlich aus Pentosen her stammt, weil der abgeschiedene Zucker ziemlich viel Furfurol bildet. Bei der Einwirkung von Alkalien auf Nucleinsäure entsteht Plasminsäure,  $C_{15}H_{23}N_6P_6O_{30}$ . Aus dieser Säure entstehen, durch Spaltung mit siedenden verdünnten Säuren, die Nucleinbasen, Guanin oder Adenin, eine noch nicht näher untersuchte stickstoffhaltige Substanz und eine von der Metaphosphorsäure verschiedene Anhydridform der Phosphorsäure. Zucker wurde dabei nicht aufgefunden. — Den Untersuchungen von Horbaczewski macht Kossel den Vorwurf, daß die aus Nuclein erhaltene Harnsäure mit Xanthin verunreinigt sein konnte.

Wr.

J. Horbaczewski. Bemerkungen zum Vortrage des Herrn Albr. Kossel: Ueber Nucleinsäure<sup>2)</sup>. — Horbaczewski hat nachgewiesen, daß aus Milzpulpa, unter der Wirkung des arteriellen Blutes bis zur beginnenden Fäulnis, Harnsäure entsteht, und daß die Menge derselben den bei Ausschluß der Oxydation entstehenden Xanthinbasen äquivalent ist<sup>3)</sup>. Dagegen machte Kossel in seinem Vortrage (vgl. oben) den Vorwurf, daß hier Harnsäure mit Xanthinbasen verunreinigt sein konnte. Horbaczewski führt Beweise dafür an, daß Harnsäure vollständig rein erhalten wurde. Harnsäure wird aus derselben Adeningruppe gebildet, aus welcher unter anderen Bedingungen Xanthinkörper entstehen.

Wr.

Leo Liebermann und Béla v. Bittó. Nucleinsäure<sup>4)</sup>. — Aus Bierhefe wurde nach Altmann's Methode Nucleinsäure dargestellt, in welcher Metaphosphorsäure mit Hülfe der Liebermann'schen Methode nachgewiesen wurde. Der Barytniederschlag enthielt Ba — 48,87 Proc. und  $PO_3$  — 51,12 Proc.

Wr.

A. Kossel und A. Neumann. Ueber das Thymin, ein

<sup>1)</sup> Ref. nach Chem. Centr. 64, I, 787; Du Bois-Reym. Arch. Phys. 1893, S. 157—164. — <sup>2)</sup> Ref. nach Chem. Centr. 64, I, 787—788; Du Bois-Reym. Arch. Phys. 1893, S. 109—115. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 60, II, 869 u. 62, II, 552. — <sup>4)</sup> Centralbl. f. med. Wiss. 1893, S. 465; Ref. in Chem. Centr. 64, II, 649.

Spaltungsproduct der Nucleinsäure<sup>1)</sup>. — Die Nucleinsäuren aus verschiedenen Organen liefern verschiedene Spaltungsproducte. Die Säure aus der Thymusdrüse des Kalbes lieferte nur *Adenin*, sie wird als *Adenylsäure* bezeichnet. Beim Kochen dieser mit Wasser wird Adenin abgespalten. Das erste Zersetzungsproduct ist eine Säure, die das Adenin nicht mehr enthält, sie ist vielleicht die zum p-Nuclein gehörige *p-Nucleinsäure*. Die zweite Säure, die auch frei von Adenin, ist die *Thyminsäure*, sie erzeugt in Eiweißlösung keine Fällung und liefert beim Kochen mit Schwefelsäure das *Thymin*, eine krystallisirte Substanz, die über 250° schmilzt, sublimirt und nach der Formel  $C_{23}H_{26}N_4O_6$  zusammengesetzt ist. Die Auffindung des Thymins ist ein Beweis für die Unrichtigkeit der Anschauung von L. Liebermann, daß die Nucleine Verbindungen von Eiweiß mit m-Phosphorsäure sind, denen m-phosphorsaure Salze der Nucleinbasen beigemengt sind. Das Thymin geht neben Eiweiß, Adenin und Phosphorsäure aus den Nucleinen hervor. *Ld.*

M. Siegfried. Ueber eine neue stickstoffhaltige Säure der Muskeln<sup>2)</sup>. — Muskelextract eines erstickten Hundes wurde mit Aetzbaryt versetzt. Nach Filtration und Entfernung des Ueberschusses von Aetzbaryt wurde mit Eisenchlorid das Eisensalz einer Säure gefällt. Nach dem Abspalten und Entfernen des Eisens wurde das Filtrat eingeeengt und die syrupöse Masse in Wasser gelöst. Alkohol scheidet krystallinische *Fleischsäure* aus von der Zusammensetzung  $C_{20}N_6O_{10}H_{20}$ . Die Fleischsäure ist auch im Harne und in den aus Eieralbumin mit Salzsäure erhaltenen Spaltungsproducten enthalten. (Nach den neuesten Untersuchungen von Kossel und Kutscher existirt Fleischsäure als chemisches Individuum nicht. Ref.) *Wr.*

P. Petit. Sur une nucléine végétale<sup>3)</sup>. — Es wurde früher von Petit bewiesen, daß das Eisen in den Gerstensamen im Embryo als Nucleinverbindung localisirt ist<sup>4)</sup>. Zur Isolirung dieser Verbindung wurden Malzkeime gemahlen, mit 1 proc. Kalilauge bei 60° extrahirt und aus dem Extracte das Nuclein mit verdünnter Salzsäure niedergeschlagen. Die Elementaranalyse des gewaschenen und getrockneten Niederschlages ergab:

C . . . 43,18 Proc.	P . . . 1,11 Proc.	Asche . . 6,2 Proc.
H . . . 6,64 „	Fe . . 0,195 „	Kieselsäure 3,2 „
N . . . 12,86 „		

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2753—2756. — <sup>2)</sup> Math.-phys. Classe der Sächs. Ges. d. Wissensch. 1893; Ref. nach Ber. 26, 896—897. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 116, 995—997. — <sup>4)</sup> Daselbst 115, 246.



Diese Substanz enthält keinen Schwefel, ist in Alkalien löslich, giebt keine Millon'sche Reaction, sie giebt mit Essigsäure und Ferrocyankalium einen Niederschlag, mit Tannin giebt sie eine weißliche, beim Erwärmen sich schwärzende Fällung. Mit Wasser unter 4 Atm. Druck erhitzt, giebt sie eine gelbliche Lösung, welche durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird, giebt aber andere Reactionen der Substanz. Die vergleichenden Vegetationsversuche ergaben, daß dieses Nuclein der Gerste durch die Pflanze absorbiert und assimiliert werden kann und daß namentlich das dadurch zugeführte Eisen den Pflanzen von Nutzen ist. *Wr.*

P. M. Popoff. Ueber die Einwirkung von eiweißverdauenden Fermenten auf die Nucleinstoffe<sup>1)</sup>. — Wenn man eine Acidalbuminlösung mit Pepsinsalzsäure und zugleich mit Nucleinsäurelösung versetzt und nach dem Digeriren im Brütofen filtrirt, so findet man einen Theil der Nucleinsäure im Niederschlag, einen anderen in der Lösung. Der letztere wird bei der Neutralisation der Lösung als Eiweißverbindung niedergeschlagen. — Eine Thymusdrüse des Kalbes wurde fein zerhackt und in drei ungleiche Theile getheilt, welche eine Stunde, zwei Stunden und vier Stunden mit Pepsinsalzsäure digerirt wurden. Der Verdauungsrückstand enthielt 2,56 Proc. Phosphor (auf 100 g Trockensubstanz), bezw. 2,66 Proc. und 2,9 Proc. In der Lösung wurde in allen drei Fällen nur sehr wenig Phosphor in Form der Nucleinphosphorsäure gefunden. — Dann wurden Versuche mit Pankreasextract und einstündiger, zweistündiger und vierstündiger Verdauung der Thymusdrüse angestellt. In der Lösung wurde mehr wie ein Drittel vom Gesamtposphor gefunden und die Hälfte von diesem Phosphor gehörte den unveränderten gelösten Nucleinsäuren. *Wr.*

E. Zacharias. Die chemische Beschaffenheit von Cytoplasma und Zellkern<sup>2)</sup>. — Zellprotoplasma und Zellkern bestehen größtentheils aus Stoffen, die in künstlichem Magensaft unlöslich sind. Hierzu gehört der Hauptmasse nach die Substanz der Chromatinkörper der Zellkerne, die sich in ihren Reactionen an die Substanz der Verdauungsreste jener Theile der Lachsspermatozoen anschließt, aus welcher die Nucleinsäure dargestellt worden ist. Die anderen unlöslichen Eiweißstoffe zeigen abweichende Reactionen und werden unter dem Namen Plastin zusammengefaßt. Zellprotoplasma und Kern enthalten auch lösliches

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 533—539. — <sup>2)</sup> Ber. dtsch. botan. Ges. 11, 293—307; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 461.

Eiweiß, dessen Menge in verschiedenen untersuchten Fällen sehr wechselte.

Hs.

A. Sabanejeff fügte zu der Reihe „kryoskopischer Untersuchungen“<sup>1)</sup> zwei Abhandlungen hinzu: „Ueber das Molekulargewicht der Albumose und des Peptons aus Eieralbumin“<sup>2)</sup> und unter Mitarbeit von J. Antuschewitsch „Ueber Caramel“<sup>3)</sup>. Aus den Gefrierpunktserniedrigungen der wässerigen Lösungen ergaben sich die Molekulargewichte für Deuteroalbumose  $M = 3200$ , für Protalbumose annähernd ebenso viel, für Albuminpepton  $M < 400$ . Letzteres kann mithin keinen Schwefel enthalten, da ein Atom in der Molekel 8 Proc. ausmachen würde. Die Albumosen, deren Elementaranalysen 2 Proc. Schwefel aufweisen, hätten dementsprechend 2 At. S in ihrer Molekularformel. Mit „dialysirtem Caramel“ bezeichnen die Verfasser einen Körper, der auch durch wiederholte Alkoholfällung aus der wässerigen Lösung des rohen Caramels erhalten werden kann. Der Gefrierpunktserniedrigung, wonach  $M = 2707$ , sowie der Analyse des Stoffes selbst und seines Barytsalzes entspricht die Formel  $C_{125}H_{133}O_{80}$ . Bei der Bildung aus dem Zucker scheidet sich außer Wasser noch Kohlensäure aus. Durch Erwärmung oder Belichtung geht das „dialysirte Caramel“ unter Hydratation in Producte von geringerem Molekulargewicht über, die dem „Caramelen“ von Gelis entsprechen. Eine Art schleimiger Gährung dagegen führt es unter Wasserabspaltung in mehr colloidartige Stoffe über, welche mit dem schwer diffundirenden Caramel Graham's und dem unlöslichen „Caramelin“ von Gelis identisch sind.

St.

H. Schrötter. Beiträge zur Kenntniss der Albumosen<sup>4)</sup>. — Aus dem käuflichen „Pepton Witte“ wurde eine *Albumose* dargestellt, welche in Alkohol löslich und daraus umkrystallisirbar, mikrokrySTALLINISCH, säurefrei, fast aschefrei ist und ein constant zusammengesetztes Chlorhydrat liefert. Die Zusammensetzung stimmt gut mit der der bekannten Albumosen. Wird die beschriebene Albumose mit Benzylchlorid und Natronlauge behandelt, so wird ein Product erhalten, aus dem sich ein krystallinischer schwefelhaltiger Ester, ein krystallinischer schwefelfreier Ester und ein als Oel, das allmählich erstarrt, sich abscheidender schwefelfreier Ester darstellen ließen. Die beschriebene Substanz, zweifellos eine Albumose, ist wohl in dem Witte'schen Pepton

<sup>1)</sup> JB. f. 1891, S. 189. — <sup>2)</sup> J. russ. phys.-chem. Ges. 25, I, 11—23. —

<sup>3)</sup> Dasselbst, S. 23—31. — <sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 14, 612—623.

enthalten und durch die Darstellungsmethode nur von seinen Begleitern getrennt worden; sie steht der Protalbumose nach den Analysen und nach dem Verhalten am nächsten. Bemerkenswerth ist, daß diese Albumose einheitlich, krystallinisch und in Alkohol löslich ist. Die aus der Depression des Gefrierpunktes für das Molekulargewicht ermittelten Zahlen schwanken zwischen 587 und 714, während, wenn man nur 1 At. Schwefel im Molekül annimmt, das Molekulargewicht über 2000 betragen würde. *Ld.*

W. Kühn e. Albumosen und Peptone<sup>1)</sup>. — *I. Reinigung der Peptone.* Durch Ammoniumsulfat werden die Albumosen gefällt. Da aber schwer fällbare Reste derselben sich theils nur bei alkalischer, theils nur bei saurer Reaction aussalzen lassen, muß man in folgender Weise arbeiten. Die genügend verdünnte Lösung wird von Albuminaten und coagulablen Stoffen befreit, bei neutraler Reaction mit Ammoniumsulfat in der Siedehitze gesättigt, nach dem Erkalten von den Salz- und Albumoseausscheidungen getrennt und nochmals zum Sieden erhitzt. Darauf wird die Lösung durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat alkalisch gemacht, von Neuem mit dem Sulfat gesättigt, filtrirt und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Alsdann wird mit Essigsäure angesäuert, worauf beim Erkalten eine dritte Albumosefällung erfolgt. — Verfasser bespricht weiter die Arbeit von Pekelharing und die von Neumeister, dessen besondere Albumose noch weitere Forschung erfordert. — Die vom Verfasser verwendeten Peptonlösungen wurden durch energische und längere Verdauung gewonnen, um im Verhältniß zum Pepton wenig Albumosen zu erhalten. Schwierig ist die Beschaffung größerer Mengen reinen Pepsins, da die Verdauungsproducte der Schleimhaut vorerst entfernt werden müssen, wenn man genaue Untersuchungen anstellen will. Am besten ist es, aus völlig ausgedautem, sich nicht weiter dunkel färbendem Magensaft das Pepsin mit den noch restirenden Schleimhautalbumosen durch Ammoniumsulfat direct auszufällen. — *II. Diffusion von Albumosen und Peptonen.* Die Heteroalbumose diffundirt in alkalischer Lösung sehr langsam, fast gar nicht in neutraler oder saurer Lösung. Protoalbumose und Deuteroalbumose diffundiren in Wasser zu fließendem Wasser erheblich und wird die Diffusionsgeschwindigkeit durch geringen Säurezusatz noch bedeutend erhöht. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Peptone ist viel größer als die der Albumosen, z. B. fünfmal so groß als die der Deuteroalbumose.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biolog. 29, 1—40; Chem. Centr. 64, I, 312—315.

Bemerkenswerth ist die Uebereinstimmung zwischen Trypsinpepton und Pepsinpepton. — *III. Albumosen und Bacterien.* Genauer untersucht ist nur das Tuberculin von Koch. Es besteht aus Albumose, Pepton, Tryptophan und einer indolähnlichen Substanz und unterscheidet sich von den durch Verdauung gewonnenen Albumosen durch seinen geringen Kohlenstoffgehalt und hauptsächlich durch theilweise Fällbarkeit mittelst richtig bemessener Essigsäure. Da die käuflichen Peptone Gemenge mehrerer Albumosen mit größerem oder geringerem Peptongehalt sind, haben sie, je nach dem benutzten Nährboden, eine wechselnde Zusammensetzung. Bei der Zersetzung der Protoalbumose durch den Tuberkelbacillus, den *Bacillus subtilis* und *Bacillus prodigiosus* werden die gleichen chemischen Producte erhalten, doch sind die beiden letzteren dem Tuberkelbacillus in ihrer zersetzenden Wirkung auf Albumosen quantitativ bei Weitem überlegen. Der für gewisse Stadien der Fäulniss so charakteristische Schwefelwasserstoffgeruch konnte in keinem Falle wahrgenommen werden, was vielleicht mit dem Auftreten des schwefelreichen Tryptophans, welches erst bei intensiverer Fäulniss zerfällt, im Zusammenhang steht. *Mt.*

J. A. Macwilliam. Albumosefällung<sup>1)</sup>. — Die primären Albumosen werden mit der *Sulfosalicylsäure* in der Kälte gefällt, der Niederschlag löst sich beim Erwärmen und scheidet sich beim Abkühlen wieder ab. Deuteroalbumose fällt nur dann aus, wenn die Lösung vorher mit 2 oder 3 Vol. von gesättigter Ammonsulfatlösung versetzt wurde. Der Peptonniederschlag ist im Ueberchusse von Sulfosalicylsäure löslich. *Wr.*

Hugo Schwarz. Untersuchungen über die chemische Beschaffenheit der elastischen Substanz der Aorta<sup>2)</sup>. — Bisher wurde nur das Elastin des Nackenbandes untersucht. Verfasser hat das Gefäßelastin der Untersuchung unterzogen. Die zerschnittenen Aortastücke wurden mit dem Magensaft digerirt, mit Sodalösung, dann mit siedendem Wasser behandelt. Dann wurde die Aortasubstanz bei 100° getrocknet, zerstoßen und wieder derselben Procedur unterworfen. Zur Reinigung der elastischen Substanz von dem reticulinarartigen Bestandtheile wurde sie pulverisirt, mit siedendem Wasser behandelt, mit 5 proc. Salzsäure ausgewaschen, mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt. Sie gab die Eiweißreactionen, löste sich schwer in concentrirter

<sup>1)</sup> Brit. med. J. 1892, S. 115; Ref. in Chem. Centr. 64, II, 158. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 487—507.

Schwefelsäure, dagegen leicht in Salz- und in rauchender Salpetersäure, in concentrirter Essigsäure löste sie sich nicht einmal beim Sieden. Bei der Elementaranalyse gab sie folgende mittlere Werthe:

C . . . . .	53,95	Proc.
H . . . . .	7,03	"
N . . . . .	16,67	"
S . . . . .	0,38	"

Schwefel des Elastins läßt sich mit Kalilauge vollständig entfernen, ohne daß dadurch die Eigenschaften des Elastins geändert werden. Bei der hydrolytischen Spaltung des Aortaelastins mit gespannten Wasserdämpfen entstehen dieselben Producte wie bei der Spaltung des Nackenbandelastins mit Verdauungsfermenten (Hemielastin, Elastinpepton). Durch die Spaltung mit Salzsäure wurden erhalten: Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Leucin, Glycocoll, Tyrosin, homologe Benzoësäuren und Lysatinin. Nach der Oxydation der mit Salzsäure erhaltenen Spaltungsproducte mittelst Schwefelsäure und Kaliumbichromat wurde Benzoësäure nachgewiesen. Durch Schmelzen des Gefäßelastins mit Kalilauge wurde Schwefelwasserstoff, Indol, Scatol, Ammoniak, Benzol, Phenole erhalten. Die den beiden aromatischen Atomcomplexen — Tyrosin und Benzoësäure — zu Grunde liegenden Benzolkerne verhalten sich wie 1:8,6. *Wr.*

v. Schroeder und J. Päfsler. Untersuchungen verschiedener Blößen<sup>1)</sup>. — Verfasser gelangen auf Grund einer langen Reihe von Elementaranalysen von Blößen (Haut, die zum eigentlichen Gerbproceß fertig vorbereitet ist, Corium) zu der Ansicht, „daß die Blöße entweder eine chemisch einheitliche Substanz, oder ein Gemisch von isomeren oder wenigstens nahezu gleichartig zusammengesetzten Körpern ist“. Die Analysen ergaben im Mittel für

C . . . . .	50,23	Proc.
H . . . . .	6,42	"
N . . . . .	17,43	"
S . . . . .	0,21	"

Die höchsten Differenzen betrug nur bei Stickstoff über 1 Proc. *Ldt.*

Carl Otto Weber. On the dyeing of wool in copper pans<sup>2)</sup>. — Große Mengen von Wolle oder anderen Stoffen werden in kupfernen Gefäßen gefärbt; in manchen Fällen hat

<sup>1)</sup> Dingl. pol. J. 287, 258—263, 283—285, 300—302. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 118.

aber das Kupfer einen nachtheiligen Einfluss auf die Farbe. Diese Unannehmlichkeit wird vermieden, wenn man das Innere der Kessel verzinnt, was aber aus verschiedenen Gründen unzweckmässig sein kann. Die Schwierigkeit kann am einfachsten dadurch überwunden werden, dass Zinkstreifen mit dem Kupfer in Berührung gebracht werden, so dass etwa ein Fünftel der Kesseloberfläche damit bedeckt ist. Die beiden Metalle bilden ein elektrisches Element, und es wird in dieser Weise verhindert, dass Kupfer in die Flüssigkeit gelangt und die Farbe beeinträchtigt.

*Hs.*

L. Liechti und J. J. Hummel. Ueber das Beizen von Wolle mit Chrom. I<sup>1)</sup>. — Die Chromsäure wird durch die Wollfaser beim Beizen zu Oxyd reducirt. Beim Färben mit Alizarin wird die Farbe um so lebhafter, je mehr Bichromat angewandt wurde, im Maximum 20 Thle. auf 100 Thle. Wolle. Es entsteht ein Farblack,  $\text{Cr}_2(\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4)_3$ .

*v. Lb.*

L. Liechti und J. J. Hummel. Ueber das Beizen der Wolle mit Chrom. II<sup>2)</sup>. — Es wird über das Beizen mit Bichromat und Oxalsäure bezw. Weinsäure und das Ueberchromen berichtet, ohne dass eine Aufklärung der chemischen Vorgänge gegeben werden kann.

*v. Lb.*

F. W. Richardson. Seide, ihre chemische Constitution und ihre Bestimmung in Geweben<sup>3)</sup>. — In kalter Schwefelsäure löst sich Seide ohne wesentliche Veränderung. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung gekocht, mit Kalk neutralisirt, und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Dabei wurden 15 Proc. Glycocoll, Leucin und Tyrosin und 85 Proc. einer leimähnlichen Substanz erhalten. — Aus *Tussurseeide* durch Entziehung des Gummis mittelst 2proc. Kalilauge dargestelltes *Fibroin* gab beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge ein Ammoniak enthaltendes Destillat. Der Destillationsrückstand wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, vom Kaliumsulfat abfiltrirt, eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. In der alkoholischen Lösung fand sich ein Kalisalz der Zusammensetzung  $\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{N}_9\text{O}_{21}\text{K}_3$ . Die Menge des Ammoniaks im Destillat entspricht der Gegenwart von 0,44 Proc.  $\text{NH}_2$  im Fibroin. Dem obigen Kalisalz schreibt Verfasser die Constitution  $\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{O}_3(\text{NH}_2)_9(\text{COOH})(\text{COOK})_3$  zu, die Gegenwart einer freien Carboxylgruppe folgert Verfasser

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 904; Chem. Soc. Ind. J. 12, 240—248. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 1098; Chem. Soc. Ind. J. 12, 332—339. — <sup>3)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 426; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 211.

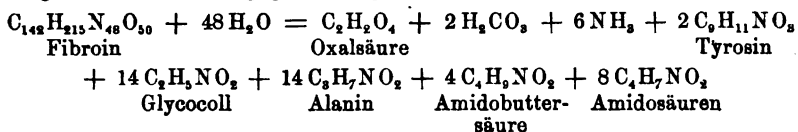
daraus, daß das Salz beim längeren Kochen die entsprechende Menge Kalium aufnimmt. Das Kaliumsalz absorbiert 46 Proc. Jod. — Während sich von dem Fibroin der Tussurseeide nur 42 Proc. in alkoholischer Kalilauge lösten und 58 Proc. in Form einer leimartigen Masse zurückblieben, blieben von dem Fibroin der Maulbeerseeide nur 14 Proc. in Form eines grauen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers zurück. Im Destillat fand sich eine 2,08 Proc.  $\text{NH}_3$  entsprechende Menge Ammoniak und eine diesem äquivalente Menge Essigsäure, so daß man annehmen muß, daß sich durch das alkoholische Kali aus Fibroin 7,67 Proc. *Acetamid* abgespalten hatten. Die Zusammensetzung des Fibroins entsprach der Formel  $\text{C}_{60}\text{H}_{94}\text{N}_{18}\text{O}_{25}$ , die Zusammensetzung des aus demselben neben Ammoniak und Essigsäure erhaltenen Kalisalzes  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_8\text{K}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_{16}(\text{COOK})_3(\text{COOH})(\text{NH}_2)_3$ . — Die Formel des Fibrins setzt Verfasser gleich  $\text{X} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ , wo X einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet. Durch Kalilauge zerfällt es in 2 Mol.  $\text{X} \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{COOK} \end{smallmatrix}$ . — Zur Trennung der *Seide von Baumwolle*

und Wolle eignet sich am besten eine ammoniakalische Lösung von Nickeloxyd. Zu ihrer Bereitung fällt man das Nickeloxyd aus 25 g des krystallisirten Sulfats durch Kalilauge, wäscht mit Wasser aus und löst mit 125 ccm Wasser und 125 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gew. 0,86. Diese Nickellösung nimmt Seide schon in der Kälte leicht auf, dagegen bei einer Einwirkung von zwei Minuten nur 0,45 Proc. Baumwolle und 0,33 Proc. Wolle. Wenn, wie z. B. in einem Plüsch, die verschiedenen Fasern eng gemischt sind, ist es zweckmäßiger, eine siedende Lösung von basischem Chlorzink vom spec. Gew. 1,72 anzuwenden, da diese die Seide schneller löst. Jedoch greift sie auch die Wolle mehr an als die Nickellösung, die bei losen Gemischen von Seide und Wolle vorzuziehen ist. Die Behandlung mit alkalischer Kupferlösung ergab schlechte Resultate. *Rh.*

Henry Silbermann. Ueber die Constitution der Seide<sup>1)</sup>. — Die rohe Seidenfaser besteht aus der eigentlichen Seiden-substanz, dem Fibrin, und dem die Faser umgebenden Leim, dem Serecin. Beide Substanzen zeigen weitgehende Analogien mit Eiweißstoffen. Zur Aufklärung der Constitution wurde die Seide nach Schützenberger mit Barythydrat unter Druck erhitzt. Die Spaltungsproducte sind Ammoniak, Essigsäure, Oxal-

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 1693—1695.

säure, Kohlensäure, Ameisensäure und ein Rückstand, der der empirischen Formel  $X(C_n H_{2n} N_2 O_4)$  entspricht. Die Entstehung dieser Producte läßt sich folgendermaßen erklären. Die Bildung von Ammoniak beruht auf der Hydratirung leicht gebundener Stickstoffatome, die Kohlensäure und Oxalsäure stammen wahrscheinlich von CO- und CO-CO-Gruppen, die Essigsäure von  $CH_3CO$ -Gruppen. Der Rückstand enthält 9,5 bis 10 Proc. Tyrosin; nach Entfernung desselben lassen sich Glycocoll und Alanin (zusammen 60 Proc.), Amidobuttersäure (10 Proc.) und einige Amidosäuren (20 Proc.) isoliren. Dem Fibroin kommt nach den Resultaten der Zerlegung die empirische Formel  $C_{142} H_{214} N_{43} O_{50}$  zu. Nach der Umrechnung gelangt man zu folgender Zersetzungsgleichung:



Der Verfasser stellt eine Constitutionsformel auf, die kein einziges Ganzes bildet, sondern aus drei von einander unabhängigen Theilen zusammengesetzt ist. Zwei leiten sich vom Harnstoff, einer vom Tetramid ab. Die Wasserstoffe der Amidogruppen sind ersetzt durch Ketten, in denen  $COCH_2NH$ -,  $COC_2H_4NH$ - und  $COC_3H_6NH$ -Gruppen an einander gereiht sind; außerdem finden sich in den Ketten zwei  $CH_2C_6H_4OH$ -Gruppen. Der allgemeine Charakter der Seide ist mit dem einer Amidosäure zu vergleichen; denn basische Farbstoffe, wie die Rosaniline, werden von der Seide in Folge der Carboxylgruppen ebenso fixirt, wie die sauren Azofarbstoffe in Folge der Amidogruppen. Bru.

### Fermentwirkungen.

J. R. Green. On vegetable Ferments<sup>1)</sup>. — Ein ausführliches und ziemlich vollständiges Sammelreferat über die Pflanzenenzyme. Wr.

G. Hauser. Ueber Verwendung des Formalins zur Conservirung von Bacterienculturen<sup>2)</sup>. — Verfasser empfiehlt, um Gelatineplatten und Stichculturen von Bacterien in jedem be-

<sup>1)</sup> Annals of Botany, März; Pharm. J. 52, 946—949, 970—972, 991—994, 1008—1010, 1030—1033, 1047—1052. — <sup>2)</sup> Münch. med. Wochenschr. 40, 567—568; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 691.



liebigen Stadium ihrer Entwicklung zu fixiren, dieselben zu conserviren durch die Einwirkung von Formalindämpfen. Die Dämpfe dringen in die Tiefe selbst der verflüssigten Stellen der Gelatine ein, wobei unter andauernder Einwirkung jener wieder eine völlige Erstarrung der bereits verflüchtigten Theile erfolgt, ohne daß jedoch der Eindruck der Verflüssigung für das Auge irgendwie verändert wird. Die Culturen zeigen in Folge dessen makroskopisch wie mikroskopisch vollständig ihr charakteristisches Aussehen, auch wird die Färbbarkeit der Bacterien nicht beeinflusst. Besonders gut waren die Resultate bei Cholera- und Milzbrandplatten und Stichculturen. Um die Conservirung vorzunehmen, imprägnirt man Filtrirpapier mit Formalin und bringt es über die Platten oder betupft den Wattepfropfen der Reagenzgläschen mit Formalin.

Tr.

Arthur Richardson. Die Einwirkung des Lichtes auf die Verhinderung der Fäulniß und auf die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd in organischen Flüssigkeiten<sup>1)</sup>. — Das Licht wirkt sterilisirend. Der durch Sonnenlicht bei Gegenwart von Sauerstoff sterilisirte Harn enthält Wasserstoffsuperoxyd; im Dunkeln wird es nicht gebildet. Zwei Parallelproben von sterilisirtem Harne wurden dem Sonnenlicht ausgesetzt, wodurch in den beiden Wasserstoffsuperoxyd sich gebildet hat. Eine von diesen Proben wurde mit  $MnO_2$  versetzt und die beiden dann im Dunkeln aufbewahrt. Die mit  $MnO_2$  versetzte Probe verschimmelte bald, die andere blieb steril.

Wr.

Green. Ueber den Werth der Kupfersalze als Desinfectionsmittel<sup>2)</sup>. — Verfasser hat das Chlorid, Acetat, Nitrat, Sulfat, Sulfophenolat des Kupfers, sowie die Ammoniumverbindungen des Sulfats und die Doppelverbindungen mit Alaun in Lösungen verschiedener Concentration auf ihren Desinfectionswerth untersucht. Die größte Wirkung hat das Kupferchlorid. Dieses tödtet z. B. Cholerabacillen in 5 proc. Lösung in einer Stunde, in  $2\frac{1}{2}$  proc. Lösung in zwei Stunden. Nicht ganz so stark wirkt das Acetat, Nitrat, die Alaunverbindungen und das Sulfophenolat; am schwächsten ist die Wirkung des Sulfats. Aus eiweißreichen Lösungen fällen die Kupfersalze, ähnlich wie Sublimat, das Eiweiß; die einzige Ausnahme bildet das Chlorid, welches in eiweißhaltigen Flüssigkeiten nur Färbung verursacht. In den Niederschlägen ist das Kupfer so fest an Eiweiß gebunden, daß der

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1109—1130. — <sup>2)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 345—346; Zeitschr. Hygien. 13, 494—511.

Nachweis des Metalles in den Fällungen erst nach dem Veraschen gelingt. *Mt.*

Francis Watt. Einfache Methode zum Sterilisiren von Wasser für häusliche Zwecke <sup>1)</sup>. — Durch Zusatz von Eisenchlorid zu hartem Wasser entsteht in Folge der Reaction mit den Bicarbonaten sofort ein Niederschlag, der sich schnell klar absetzt. Das von diesem abgegossene Wasser ist frei von Mikroorganismen. Bei weichem Wasser fügt man nach dem Zusatz von Eisenchlorid noch etwas Kalkwasser oder verdünnte Sodalösung hinzu. Der Niederschlag von Eisenoxydhydrat reißt die Trübung des Wassers und die Mikroorganismen mit sich zu Boden. *Hs.*

C. Fraenkel. Ein neues Verfahren der Milchsterilisirung <sup>2)</sup>. — Die vom Verfasser beschriebene Vorrichtung zur Milchsterilisirung betrifft nicht das eigentliche Princip der Sterilisirung, die vielmehr in der allgemein üblichen Weise durch Anwendung heißer Wasserdämpfe ausgeführt wird, sondern betrifft nur die Art des Verschlusses der Flaschen, in denen die Erhitzung der Milch geschieht, und zwar innerhalb des Dampfapparates selbst. Der Verschluss geschieht mit Hilfe fester Gummipfropfen, welche einen centralen Canal besitzen, der seinerseits wieder in Verbindung mit einer seitlichen Bohrung steht. In den ersteren paßt ein nagelförmiger Glasstöpsel mit eingegossener Rille, der zunächst so aufgesetzt wird, daß die Rille mit der seitlichen Bohrung communicirt und dadurch einen Weg in das Innere der Flaschen eröffnet, ähnlich wie bei den bekannten Tropfenzählflaschen. Die Flaschen, deren Hals an der Innenfläche eine besondere Zähnung trägt und dem Gummipfropfen damit einen völlig sicheren Halt giebt, werden unter Benutzung eigenthümlicher Flaschenkörbe in den Dampfapparat eingestellt. Die Körbe enthalten sogenannte Parallelogrammschieber, vermittelst deren den Köpfen der in die Gummistopfen eingelassenen Glasstöpsel die gewünschte Drehung ertheilt werden kann. Der Dampf tritt von oben aus einem querliegenden und behufs gleichmäßiger Dampfvertheilung mehrfach durchlochten Rohr in den Apparat ein. An seinem tiefsten Punkte befindet sich ein Sicherheitsventil und ein Thermometer. Wenn die Flaschen etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden im Apparat gestanden haben, lüftet man das Ventil, vermindert dadurch den Druck und bringt so die Flüssigkeit in heftiges Aufwallen, um die etwa noch vorhandenen letzten Spuren von Luft

---

<sup>1)</sup> Chem. News 68, 178; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1017. — <sup>2)</sup> Hygien. Rundschau 3, 621—626.

und sonstigen Gasen zu entfernen. Die Spannung wird darauf wieder hergestellt, der Dampf noch entsprechende Zeit weiter zur Einwirkung gebracht, und endlich durch Druck gegen die in der Vorderwand befindlichen Schieber der Parallelogrammschieber der Flaschenkörbe um etwa 60° verrückt und dadurch die Glasstöpsel um ihre Längsachse gedreht. Hierdurch werden die Flaschen geschlossen. Man kann aber auch, wenn nöthig, die Flaschen im Apparat durch einfache Rückdrehung der Schieber wieder öffnen, von Neuem erhitzen, und so die Milch wiederholt sterilisiren. Gerade hierin erblickt Verfasser einen Hauptvorteil dieses neuen Milchsterilisierungsverfahrens, das von Popp und Becker in Frankfurt a. M. erfunden und auch schon in der Praxis erprobt ist. Die in dieser Weise sterilisirte Milch unterscheidet sich im Geschmack in nichts von anderer sterilisirter Milch. *Rh.*

C. J. Lintner. Ueber die Entstehung von Dextrose aus der Stärke durch fermentative Prozesse<sup>1)</sup>. — Nach Cuisinier befindet sich in den Samen der Getreidearten ein Ferment, *Glykase* genannt, das durch Diastase gelöste Stärke in Dextrose verwandelt. Lintner fand, daß der Mais die Glykase in größter Menge enthält, und giebt ein Verfahren an, mit Malzauszug gelösten Stärkekleister durch Maisschrot in krystallisirte Dextrose überzuführen. Die Ergebnisse der Versuche von Lintner und Anderen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Glykase kommt in den nicht gekeimten Getreidekörnern theils in löslichem, theils in unlöslichem Zustande vor. Sie verflüssigt Stärkekleister nicht. Bei 50 bis 60° wandelt die Glykase die verschiedenen Dextrine theilweise und allmählich mit gleicher Geschwindigkeit in Dextrose um. Maltose wird vollständig in Dextrose verwandelt. In der Vegetation vermittelt die Glykase die Ueberführung von Stärke in Dextrose. *O. H.*

Jean Effront. Ueber die chemischen Bedingungen der Wirkung der Diastase<sup>2)</sup>. — Aus einer amerikanischen Fabrik, welche Zucker aus Mais darstellt, erhielt der Verfasser einen stickstoffreichen Rückstand, dessen wässriger Auszug die Verzuckerung der Stärke durch Malzinfusion sehr beschleunigte, auch wenn er zuvor gekocht worden war, für sich allein aber die Stärke weder in Zucker umzuwandeln, noch zu verflüssigen vermochte. Die Untersuchung des Rückstandes ergab einen Gehalt an Asparagin; in der Asche waren Salze von Kalium, Calcium,

<sup>1)</sup> Biederm. Centr. 22, 277, Auszug. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 151—156; auch Monit. scientif. [4] 7, 266—286.

Magnesium, Aluminium mit Schwefelsäure und Phosphorsäure vorhanden. Die Wirkung dieser einzelnen Verbindungen auf Diastase wurde untersucht. In einem mit Malzaufguß versetzten Stärkekleister verlief die Bildung von Maltose um so rascher, je mehr Asparagin zugesetzt war. Bei 50° wurden in einem mit Malzauszug und 0,04 Proc. Asparagin versetzten Stärkekleister 58,2 Proc. (der Trockensubstanz) Maltose gebildet, ohne Asparagin nur 16,4 Proc. Eine ähnliche activirende Wirkung auf die Diastase übten Aluminiumacetat (0,1 bis 0,2 Proc. des Kleisters) und Alaun. Nur mußte der letztere mit dem Stärkekleister vermischt werden und nicht mit dem Malzauszug, weil er sonst die Diastase zerstörte. 0,015 g Phosphorsäure auf 100 g Kleister verstärken die Wirkung der Diastase; mehr als 0,02 g wirken schädlich. Metaphosphorsäure, Ammoniumphosphat und dreifach phosphorsaures Calcium verhalten sich ähnlich. Versuche mit Natriumsalzen, Magnesiumsalzen und Sulfaten gaben negative Resultate. Chemisch reines Chlornatrium beschleunigt die Wirkung der Diastase nicht, wohl aber das Kochsalz des Handels. Natriumcarbonat ist von ungünstigem Einfluß auf die Verzuckerung. 0,05 g Carbonat auf 100 g Kleister heben, wenn sie dem Malzauszug selbst zugesetzt werden, die Maltosebildung fast auf. Die Erzeugung *künstlicher Diastase* durch Reychler<sup>1)</sup> war nach dem Verfasser auch nur eine Activirung der kleinen, in seinen Rohmaterialien enthaltenen Diastasemengen<sup>2)</sup>. O. H.

J. W. Jegorow. Diastase aus Weizen<sup>3)</sup>. — Weizenmalz wurde mit 30proc. Alkohol ausgezogen, der Auszug mit absolutem Alkohol fractionirt gefällt, und so wurden aus 3500 g Weizen 4 g Diastase oder 0,11 Proc. erhalten. Diese Diastase ist ein schwach gelblichweißes Pulver, das mit Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufquillt und mit Guajactinctur und Wasserstoffhyperoxyd eine dunkelblaue Färbung giebt. Die Analyse ergab in Procenten 40,24 Kohlenstoff, 6,78 Wasserstoff, 4,7 Stickstoff, 0,7 Schwefel, 1,45 Phosphor und 4,6 Asche. Letztere reagirte schwach sauer und enthielt Kalium, Magnesium, Calcium und Phosphorsäure. Die Diastase selbst reagirte schwach alkalisch. 75 proc. Alkohol sowie halbgesättigte Kochsalzlösung ziehen Diastase aus Kleber nicht aus. O. H.

J. W. Jegorow. Ueber die künstliche Diastase von Reychler<sup>3)</sup>. — Auf Grund seiner Versuche über die Wirkung von

<sup>1)</sup> JB. f. 1889, S. 2287. — <sup>2)</sup> Vgl. Jegorow, nachstehendes Referat. —

<sup>3)</sup> Ber. 26, 4, Ref. 386; Chem. Centr. 64, II, 212, Auszug.

Kleber auf *lösliche Stärke* bestätigt der Verfasser die schon von Lintner und Eckhardt<sup>1)</sup> ausgesprochene Ansicht, daß in den Versuchen von Reychler<sup>2)</sup> keine Diastase künstlich gebildet worden ist. Nach dem Verfasser überwinden die von Reychler angewandten Säuren und sauren Salze die Zähigkeit des Klebers und bringen dadurch die bereits vorhandene Diastase zu besserer Wirkung<sup>3)</sup>. O. H.

N. Ljubawin. Zu den Abhandlungen von Jegorow über Diastase<sup>4)</sup>. — Zu demselben Resultat wie Jegorow, daß die starke Wirkung der nach Reychler dargestellten diastatischen Lösungen durch die Diastase bewirkt werde, die bereits im Kleber vorhanden ist, aber von der zähen Klebermasse mechanisch eingeschlossen wird, war schon früher Ssinjuschin gelangt, der gleichfalls auf Veranlassung des Verfassers das Reychler'sche Ferment und zwar an *Stärkekleister* prüfte. — Bezüglich der Analyse der Weizendiastase von Jegorow lenkt Verfasser die Aufmerksamkeit auf den Gehalt an Phosphor, den er wegen der verschiedenen Reaction der Diastase und ihrer Asche in der Diastase organisch gebunden annimmt. Dem Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel nach kommt die Diastase der Zusammensetzung des Nucleins am nächsten, so daß Verfasser die Frage aufwirft, ob die beim Keimen entstehende Diastase nicht aus Nuclein gebildet werde. O. H.

Emil Cavazzani. Zur Kenntniß der diastatischen Wirkung der *Bakterien*<sup>5)</sup>. — Eine Art von aus einem *Stärkekleister* stammenden Pilzen zeigte eine große diastatische Wirkung und erwies sich in ihrem Aussehen und Verhalten sehr ähnlich dem von Cuboni beschriebenen *Bacillus maydis*. Allerdings ist dieser *Bacillus* bisher nur auf dem beschädigten (Cuboni) und nicht beschädigten (Carraroli) türkischen Korn, nie auf der *Stärke* gefunden worden. Verfasser läßt daher die Frage offen, ob etwa eine von *Bacillus maydis* verschiedene Art, ein *Bacillus tritici*, vorliegt. Die Umwandlung der *Stärke* in *Glycose* war in dem vorliegenden Falle von der Bildung von *Säure* begleitet. — Bei Gegenwart von *Eiweiß* zeigt sich die diastatische Wirkung der *Bakterien* durchweg weit stärker, so daß man annehmen könnte, sie sei mehr von der Zerlegung der *Eiweißstoffe*, als von einer wirklichen Absonderung der *Bakterien* abhängig, zumal die

<sup>1)</sup> JB. f. 1890, S. 2361. — <sup>2)</sup> JB. f. 1889, S. 2287. — <sup>3)</sup> Vgl. auch J. Effront, dieser JB., S. 1996. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 4, Ref. 386; Chem. Centr. 64, II, 212, Auszug. — <sup>5)</sup> Centr. f. Bacteriol. u. Parasitenk. 13, 587—589.

**Bacillen**, die eine diastatische Wirkung haben, auch eine peptische Wirkung zeigen. So wandeln auch die vom Verfasser untersuchten Bacillen Eiereiweiß in Albumosen und zum Theil auch in Peptone um. *Rh.*

R. Lépine. Sur le pouvoir pepto-saccharifiant du sang et des organes<sup>1)</sup>. — R. Lépine berichtet über das *Vorhandensein von Fermenten im Blute und in den Organen*, welche aus den Eiweißstoffen *Peptone* erzeugen und diese letzteren in *Zucker verwandeln können*. *Wr.*

M. Bial. Ein weiterer Beitrag zum Chemismus des zuckerbildenden Blutfermentes<sup>2)</sup>. — Um die Frage zu lösen, ob bei Einwirkung des Blutfermentes auf Stärke zunächst Maltose entsteht, wurde der Saccharificationsprocess frühzeitig unterbrochen und wurden Osazone dargestellt. Durch Auskochen des Gemisches der Osazone mit Wasser oder durch fractionirte Krystallisation bei ihrer Darstellung gelang es, Osazon zu erhalten, dessen Stickstoffgehalt von dem des Maltosazons wenig abwich. Die zuckerbildende Kraft des Blutfermentes nimmt um so mehr ab, je länger es mit Alkohol in Berührung gewesen war. *Wr.*

Wilhelm Ebstein und Carl Schulze. Die Einwirkung der Kohlensäure auf die diastatischen Fermente des Thierkörpers<sup>3)</sup>. — Kohlensäure zeigte bei den diastatischen Fermenten in neutraler Lösung eine störende Wirkung, und verhält sich danach wie andere Säuren, z. B. Milchsäure in der entsprechenden Verdünnung. Nur beim Speichel scheint die Kohlensäure unter bisher nicht erkennbaren Bedingungen in geringem Mafse auch in neutraler Lösung fördernd zu wirken. In alkalischer Lösung, die an und für sich der diastatischen Fermentwirkung ungünstig ist, vermag die Kohlensäure die Wirkung des Alkalis aufzuheben und die Fermentwirkung zu befördern, vorausgesetzt, daß das Alkali mindestens in einer Concentration von etwa 0,01 Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vorhanden ist. Sonst tritt die hindernde Wirkung der Kohlensäure auf, wie andererseits bei höheren Alkalitätsgraden, von 0,5 bis 1 Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  an, in analoger Weise die hindernde Wirkung des Alkalis überwiegt. Aehnliche, wenn auch etwas schwächere Wirkung, wie reine Kohlensäure, zeigen in alkalischer Lösung mit 0,02 Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auch Luftkohlensäuregemische bis herab zu einem Gehalt von 1 Proc. Kohlensäure. — Wie durch

---

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 123—124. — <sup>2)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 54, 72—80; Ref. nach Ber. 26, 412 (Ref. Krüger). — <sup>3)</sup> Virchow's Archiv 134, 475—500 Ref.: Chem. Centr. 64, I, 177.

Kohlensäure, kann die hindernde Wirkung des Alkalis in alkalischen Lösungen von 0,021 Proc.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und 0,015 Proc.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  auch durch gewisse Salze aufgehoben werden. In dieser Weise wirken unter den im menschlichen Blut enthaltenen Salzen besonders das Kochsalz und in schwächerem Mafse das Magnesiumphosphat (angenommen als  $\text{MgHPO}_4$ ). Milchsäure hebt schon bei 0,01 Proc. die Wirkung der diastatischen Fermente des Thierkörpers auf. Rh.

E. Bourquelot. Sur un ferment soluble nouveau dédoublant le tréhalose en glucose<sup>1)</sup>. — Ausgehend von der Thatsache, daß Glucose immer erst dann in den Pilzen auftritt, wenn die Trehalose zu verschwinden beginnt, suchte Verfasser nach dem Zusammenhang dieser Erscheinung und fand denselben in einem neuen Ferment, das er aus *Aspergillus niger* mit Raulin'scher Flüssigkeit cultivirte und in gewöhnlicher Weise isolirte, resp. sich wässerige fermenthaltige Lösungen darstellte. Dies Ferment spaltet die Trehalose in Glucose, gleichgültig, ob erstere aus der Trehala oder den Pilzen gewonnen ist. Dies Ferment ist ein Specificum für Trehalose, da sie von anderen Fermenten nicht gespalten wird. Es spaltet jedoch auch Maltose; vielleicht beruht dies aber darauf, daß das Ferment ein Gemisch von zweien ist, da in der Wärme bis 63° Trehalose zerstört wird, von da bis 75° wird nur noch Maltose gespalten. Verfasser nennt das neue Ferment *Trehalase*. Ldt.

Em. Bourquelot. Inulase und indirecte alkoholische Gährung des Inulins<sup>2)</sup>. — Die von J. R. Green aus gewissen Pflanzen der Familie der Compositen isolirte *Inulase* vermag das Inulin in Lösung zu bringen. Verfasser beobachtete nun 1885, daß Sporen von *Aspergillus niger* in einer Nährflüssigkeit, die Inulin enthält, rasch wachsen, woraus Verfasser schloß, daß vermuthlich *Aspergillus* ein lösliches Ferment enthalte, das Inulin zu verzuckern im Stande sein könnte. Verfasser hat diese früheren Versuche fortgesetzt und gezeigt, daß *Aspergillus* ein Ferment des Inulins mit anderen löslichen Fermenten enthält, daß aber nur die Inulase das Inulin in Lävulose verwandelt. Da Inulin durch Hefe nicht vergohren wird, wohl aber Lävulose, so kann man Inulin durch gleichzeitigen Zusatz von Inulase und Bierhefe vergähren. Man könnte daher Culturen von *Aspergillus* in derselben Weise benutzen, wie man gekeimte Gerste zur Verzuckerung der Stärke verwendet. Tr.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 826—828. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 1143—1145.

E. Duclaux. Die Beziehungen zwischen dem Gährungsproceß und dem Selbstverbrennungsproceß im Sonnenlicht<sup>1)</sup>. — Nach früheren Versuchen des Verfassers<sup>2)</sup> verbrennen *Dextrose* und *Lactose* in alkalischer Lösung im Sonnenlicht langsam zu Kohlensäure und Alkohol, wie bei der alkoholischen Gährung, unter Bildung kleiner Mengen von Ameisensäure. Bei Gegenwart von Baryt oder Kalk sind die äusseren Erscheinungen dieselben, wie bei der Anwendung von Alkali, jedoch entsteht dabei kein Alkohol, sondern Milchsäure. Da Milchsäure selbst bei Gegenwart von Kali durch Verbrennung im Sonnenlichte Alkohol liefern kann, glaubt Verfasser, daß überhaupt sich zuerst nur Milchsäure bildet, die dann bei Gegenwart von Kali in Alkohol übergeht, durch Baryt aber nicht verwandelt wird. Die Menge der auf diese Weise gebildeten Milchsäure beträgt ungefähr 50 Proc. des Zuckers. Es giebt Milchsäurefermente, die nicht so große Mengen Milchsäure geben. Die Analogie mit der Milchsäuregährung wird noch vollkommener dadurch, daß sich auch Kohlensäure entwickelt und bemerkenswerthe Mengen Essigsäure. Nach neueren Versuchen von Kayser soll es überhaupt keine Milchsäuregährung ohne gleichzeitige Essigsäuregährung geben, ferner sollen auch die verschiedenen Milchsäurefermente bald Rechts-, bald Links-, bald inactive Milchsäure geben. Bei der Verbrennung im Sonnenlicht scheint das Drehungsvermögen der Milchsäure von dem Drehungsvermögen des angewandten Zuckers abhängig zu sein. So liefert die Maltose Rechtsmilchsäure und ein Linkszinklactat, die Lävulose Linksmilchsäure und ein Rechtszinklactat, der Invertzucker giebt inactive Milchsäure, die wahrscheinlich ein Gemisch von Rechts- und Linksmilchsäure ist. Doch kann die Wirkung des Sonnenlichtes auch weitergehen. So enthält die Rechtsmilchsäure aus ganz reiner Maltose stets eine gewisse Menge inactiver Milchsäure, deren Charakter, ob inactiv durch Compensation oder von Natur aus, noch nicht erkannt werden konnte. So lange der Rohrzucker nicht invertirt ist, widersteht er auch der Verbrennung im Sonnenlicht, ebenso wie er auch für eine große Zahl von Zuckerfermenten unangreifbar ist. *Rh.*

Percy F. Frankland. Neue Beiträge zur Chemie und Bacteriologie der industriellen Gährungsprocesse<sup>3)</sup>. — Verfasser bespricht zunächst die alkoholische Gährung, dann die Essig-

<sup>1)</sup> Annales de l'Institut Pasteur; Wochenschr. Brau. 10, 1929—1930; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 169. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 195. — <sup>3)</sup> Pharm. J. Transact. 52, 855—860, 873—875, 939—941; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 281—282.



gährung, beschreibt ferner den *Bacillus aethaceticus*, die Zersetzung des Glycerins, die Bildung der Glycerinsäuren und schließlich die Fermentation des Indigoblaues. Alsdann wendet sich Verfasser zur Besprechung der landwirthschaftlichen Bacteriologie unter besonderer Berücksichtigung der sogenannten Nitrificationsvorgänge im Boden, der Fixation von freiem Stickstoff durch die Pflanzen und der bakteriellen Krankheiten derselben.

Rh.

Das Verfahren von Polsky<sup>1)</sup> zur *Hefenbereitung ohne Gewinnung von Alkohol* (Franz. Pat. Nr. 225 423 vom 5. November 1892) besteht darin, daß man sich die Hefe in stärkehaltiger Substanz entwickeln läßt, ohne daß Alkoholbildung vor sich geht. Zu dem Ende wird grünes, zerquetschtes Gersten-, Weizen- oder Roggenmalz mit der Hälfte seines Gewichtes Wasser von 50 bis 60° zu einem Teig angerührt und in einem bedeckten Troge bis zur beginnenden Säuerung stehen gelassen. Durch Zusatz von Wasser von 90 bis 95° wird der Teig auf 60 bis 65° erwärmt und bis zur Verzuckerung der Stärke 1 bis 1½ Stunden stehen gelassen. Von der abgepressten Hefe werden 10 Proc. mit der vierfachen Menge Wasser von 32° angerührt und auf 1 g abgepresste Hefe 0,007 bis 0,008 g Weinsäure und nach zwei Stunden ebenso viel Natriumbicarbonat zugegeben. Zu dieser Mischung wird eine zweite, nur die Hälfte abgepresste Hefe und ebenso viel Ammoniumcarbonat und Chlorammonium enthaltende Mischung hinzugegeben und sechs bis acht Stunden stehen gelassen, um der Hefe Zeit zu lassen, sich völlig auszubilden. Hiernach setzt sich die Hefe auf dem Boden des Gefäßes ab und es gelingt auf diese Weise, 90 Proc. der angewandten Stärkesubstanz als weiße Presshefe zu erhalten.

Wt.

H. Will. Notiz, betreffend den Nachweis von wilden Hefenarten in Brauereihefen und Jungbieren, sowie das Vorkommen von *Saccharomyces apiculatus* in denselben<sup>2)</sup>. — Hansen hat als Mittel, um zu erfahren, ob wilde Hefen in einer Stellhefe sich befinden oder nicht, eine Lösung von 10 Proc. Saccharose mit 4 Proc. Weinsäure empfohlen. Der Verfasser hat diese Methode erprobt und stets sichere Resultate erhalten. Besonders genau wird der Nachweis von *Saccharomyces apiculatus* besprochen; *S. apiculatus* ist bis jetzt nur selten in Brauereihefen

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, Pat. 147. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. Brauerei 16, 29—30; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 547 und Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 8, 36—37; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 689.

und Bieren beschrieben worden, während ihn Verfasser in 57 Proc. der nach der obigen Methode untersuchten Betriebshefen nachweisen konnte. Es ist nicht unmöglich, daß der Apiculatus den Geschmack des Bieres beeinflusst; er verlangsamt das Wachsthum der Culturhefe ziemlich stark. — Eine gesättigte Lösung von Saccharose wirkt wie die Weinsäure. Da weder die Brauereihefe, noch die in der Regel vorhandenen Bacterien sich in der Zuckerlösung fortpflanzen, während die wilden Hefezellen eine weit größere Widerstandsfähigkeit gegen die concentrirte Zuckerlösung zeigen, so lassen sich selbst die geringsten Mengen von wilder Hefe in dieser Weise constatiren. *Hs.*

Tommaso Chiaromonte <sup>1)</sup> hat die *Einwirkung des Calciumsulfits auf die alkoholische Gährung* studirt. Er fand, daß Zusatz von Calciumsulfid zu dem Most in geringer Menge (etwa 5 bis 10 g pro Hektoliter, woraus sich 2,051 bis 4,102 g schweflige Säure entwickeln können) keine Temperaturerniedrigung in der gährenden Masse bewirkt, den Gährungsproceß auch nicht verlangsamt, und ihn ebenso nicht regelmässiger, sondern eher lebhafter und stürmischer macht. Durch größeren Zusatz von Calciumsulfid wird die Gährung allerdings verlangsamt und endlich ganz zum Stillstand gebracht. Die stimulirende Wirkung des Calciumsulfits zeigt sich namentlich deutlich, wenn es sich in Gegenwart einer großen Menge des Ferments befindet. Der Zusatz des Calciumsulfits vermindert die Acidität des Mostes, indem die darin enthaltenen Säuren das Sulfid zersetzen, wobei die schweflige Säure entweicht. Um den gewünschten Erfolg der Temperaturerniedrigung zu haben, müßten so beträchtliche Mengen an Calciumsulfid verwendet werden, daß die Zusammensetzung und der Geschmack des Weines dadurch gründlich verändert würde. *Wt.*

Fr. Ravizza <sup>2)</sup> berichtete über die *Einwirkung von Calciumsulfid und Kaliumbisulfid auf die alkoholische Gährung*. Nach seinen Untersuchungen verlangsamen geringe Mengen von Calciumsulfid weder die Gährung, noch erniedrigen sie die Temperatur dabei, üben vielmehr eine beschleunigende Wirkung auf die Gährungserscheinungen aus. Wenn auch größere Mengen von Calciumsulfid die Gährung mäßigend beeinflussen, läuft man damit aber Gefahr, durch sie die chemische Zusammensetzung des Weines zu verändern. Das Kaliumbisulfid ist wirksamer als das Calciumsulfid und kann deshalb vielleicht an Stelle des

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 371. — <sup>2)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 24, 593.

Calciumsulfits bei der Behandlung des Weines benutzt werden, um ihn in der heißen Jahreszeit oder auch beim Versand widerstandsfähiger zu machen. Wt.

Polgar. Verfahren zur Gewinnung einer höheren Ausbeute an Alkohol und werthvolleren Nebenproducten bei der Behandlung stärkehaltiger Materialien durch Ausscheidung der enthaltenen Fettsubstanzen<sup>1)</sup>. Franz. Pat. Nr. 225 363 vom 3. November 1892. — Die zerriebenen stärkehaltigen Materialien werden mit Alkalilaugen oder mit Kalk oder Magnesia (0,3 g Alkali auf 1 kg Stärke oder 2 bis 3 kg Kalk oder Magnesia auf 100 kg Stärke) verrührt und dann auf 120 bis 127° unter Druck von 3 Atm. erhitzt. Nach dem Absättigen des Alkalis mit Salzsäure wird die Masse direct mit Hefe vergohren. Sd.

J. Effront<sup>2)</sup> untersuchte das *Verhalten der Fluoride gegen das alkoholische Ferment, die Bierhefen*, und fand, daß sich dasselbe nach der Art der Anwendung und nach der angewandten Dosis verschieden manifestirt. Das Wachsthumsvermögen der Hefezellen wird durch Cultur derselben in einem 200 bis 300 mg Fluorid (Fluorammonium) enthaltenden Moste merklich abgeschwächt, doch ist diese Wirkung bei den verschiedenen Heferassen eine verschiedene. Dagegen können die Moste mit einem Zusatz von 200 bis 300 mg Fluorid als Culturmittel für alle Bierhefen ohne Unterschied der Rasse dienen. Durch eine Behandlung mit immer größeren Fluoridmengen erhalten die Hefen ein sehr beträchtliches Fermentativvermögen, welches zehnmal stärker ist als vor der Behandlung mit Fluorid. Wt.

A. Jorgensen und Just. Christ. Holm<sup>3)</sup> suchen in einer Besprechung des *Effront'schen Verfahrens der Reinigung und Conservirung von Hefe mit Hilfe von Flußsäure und von Fluoriden* nachzuweisen, daß die Anwendung von Flußsäure oder Fluoriden zur Reinigung und Conservirung der Industriehefe in der Praxis nachtheilige Folgen hat, indem die Flußsäure, ebenso wie auch die Weinsäure, unter Zersetzung der guten Culturhefe die Entwicklung einer Reihe von Krankheitskeimen begünstigt. — In einer Erwiderung hierauf hält Effront<sup>4)</sup> seine Behauptung, daß durch die Verwendung von Flußsäure eine Verbesserung des Gährungsvorganges erzielt wird, aufrecht und sucht nachzuweisen, daß die von Jorgensen und Holm aus ihren Untersuchungen gezogenen Schlüsse irrig sind. Wt.

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, II, 186. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 117, 559. — <sup>3)</sup> Monit. scientif. [4] 7, 179. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 182.

Adolf Cluys. Die Reinzuchtheife und die Anwendung der Antiseptica, speciell der Fluorverbindungen, in der Brennerei <sup>1)</sup>. — In 17 Sätzen stellt Verfasser die Resultate seiner Betrachtungen im Anschluss an seine früheren Versuche über den Werth und die Wirkung der Antiseptica zur Förderung und Sicherung der Gährung zusammen. Die Einführung der Reinzuchtheife in den Brennereibetrieb bedeutet einen grossen Fortschritt. Trotzdem kann man die Desinfectionsmittel in der Brennerei nicht entbehren, und muss man von allen antiseptischen Mitteln zum Zweck äusserlicher Reinigung entschieden den Fluorverbindungen den Vorzug geben. Die Flusssäure eignet sich ferner auch zur Conservirung reingezüchteter Hefe, sowie zur Reinigung einer durch Spaltpilze verunreinigten, ursprünglich reinen Hefe. Flusssäure und ihre Salze können auch anregend auf die Gährintensität der Reinhohe wirken, allerdings kann aber dadurch unter Umständen auch eine Krankheitshefe zur Entwicklung gelangen. Jedenfalls ist noch ein genaues Studium der verschiedenen Hefearten und ihres Verhaltens gegen Antiseptica erforderlich, bevor man eine völlig rationelle, planmässige Anwendung des Flusssäureverfahrens durchführen kann. Rh.

L. Lindet<sup>2)</sup> fand die früher <sup>3)</sup> (1888 und 1891) von ihm ausgesprochene Ansicht, dass *der grösste Theil der bei der alkoholischen Gährung sich bildenden höheren Alkohole nicht durch die Hefe, sondern durch fremde Organismen erzeugt wird*, durch eine Untersuchung über den Einfluss, welchen die Acidität der Moste auf die Zusammensetzung der Destillationswässer ausübt, bestätigt. Er fand nämlich, dass die durch Zusatz einer Mineralsäure (Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure) gegen das Eindringen der Milchsäure- und Buttersäurefermente geschützten Moste eine grössere Menge an höheren Alkoholen in den Destillationswässern ergaben, als die Moste, in welchen sich diese Fermente frei entwickeln konnten. Daraus ist wohl zu entnehmen, dass die Bacillen, welche im Stande sind, grössere Mengen höherer Alkohole zu produciren, durch die relativ geringe Säuremenge, welche der Most durch den Zusatz der Mineralsäuren erhält, in ihrer Lebensthätigkeit nicht gestört werden, während sie aber durch die grössere Säuremenge, welche sich durch die Entwicklung des

<sup>1)</sup> Habilitat.-Schr. Halle a. S.; Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsmittel 8, 129; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1009—1010. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 117, 122. — <sup>3)</sup> JB. f. 1888, S. 2809; f. 1891, S. 2746 ff.; Compt. rend. 112, 102, 663.

Milchsäurefermentes gegen Ende der Gährung, wo sich bekanntlich die höheren Alkohole bilden, ansammeln, getödtet werden. Ferner fand er noch, daß die aus angesäuerten Mosten nach beendeter Gährung gewonnenen Destillationswässer mehr höhere Alkohole enthalten, als die aus nicht angesäuerten Mosten gewonnenen, daß erstere wiederum weniger Basen, flüchtige Säuren und Aether enthalten, wie letztere, und hiernach also von besserer Beschaffenheit sind wie die aus nicht angesäuerten Mosten erhaltenen Destillationswässer. Wt.

L. Levy<sup>1)</sup> berichtete über die *alkoholische Gährung der Erdäpfel (knolligen Sonnenblumen) unter dem Einfluß von Reinhefen*. Nach seinen Untersuchungen sind die Erdäpfel (knolligen Sonnenblumen) reich an schwer invertirbaren Zuckerstoffen, wodurch sie nur langsam vergähren. Die zerschnittenen Knollen wurden mit 2 pro Mille Kaliumbitartrat enthaltendem Wasser von 60° extrahirt und der so erhaltene Most, welcher ein specifisches Gewicht von 1,03 bis 1,04 zeigte, nach der Sterilisation der Gährung mit einer Cultur einer Reinhefe von Romani Conti im angesäuerten, ungehopften Gerstenmalz unterworfen. Unter diesen Bedingungen beginnt die Gährung schneller und das Durchleiten eines sterilisirten Luftstromes wirkt derart auf sie ein, daß sie bei einer Temperatur von 20 bis 25° innerhalb drei Tagen beendet ist. Der Vortheil der hier beschriebenen Methode besteht darin, daß man bei der Destillation der Gährflüssigkeit sehr wenig Vorlauf und eine größere Menge Alkohol von gutem Geschmack erhält. Wt.

J. O'Sullivan<sup>2)</sup> untersuchte die Einwirkung von *Hefe auf Rohrzucker* und zwar speciell, da ja bekanntlich Rohrzucker von Hefe nicht direct vergohren wird, sondern erst durch die Invertase der Hefe hydrolysirt werden muß, das Verhältniß, in welchem die beiden Prozesse, die Hydrolyse und die Gährung, zu einander stehen. Er fand, daß bei seinen mit Hefemengen, welche zwischen 0,4 und 8 Proc. des Rohrzuckers schwankten, unternommenen Versuchen auf 100 Thle. invertirten Zucker 0 bis 3,7 Thle. vergohrener Rohrzucker kamen. Augenscheinlich wird die Dextrose zuerst vergohren, während die Lävulose etwas später die Gährung beginnt. In der gährenden Flüssigkeit findet sich anfangs allerdings mehr Lävulose als Dextrose, zum Beweise, daß diese schneller vergohren wird, später ändert sich das Verhältniß zu Ungunsten der Lävulose. Wt.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 1381. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 540.

E. Duclaux. Sur le vieillissement des vins <sup>1)</sup>. — Durch Aufbewahren mehrerer Flaschen Wein im Dunkeln, welche zum Theil vorher durch Erhitzen sterilisirt waren, wurde festgestellt, daß in den sterilisirten die Oxydation und das dadurch herbeigeführte Säuern des Weines nicht eintritt, während sich bei dem nicht sterilisirten deutlich die schädliche Wirkung der Bacterien zeigte. Die Esterification schreitet aber auch bei dem sterilisirten Weine mit der Zeit fort. Die Fällung der Farbstoffe ist wahrscheinlich auf Coagulation und keinesfalles auf Oxydation zurückzuführen.

v. Lb.

Wermischeff. Recherches sur les microbes acetifiants <sup>2)</sup>. — Aus gewöhnlichem Essigpilz wurden sechs verschiedene Formen erhalten, von denen fünf dieselbe Form der Essiggährung ergaben, während eine sechste stets schleimige Häute bildete, die bald zu Boden sanken. Die erste Form besteht aus Colonien des gewöhnlichen Essigpilzes, die zweite anscheinend aus Stäbchen, die unter dem Mikroskop als Ketten von Coccen erkannt werden können.

Hx.

F. Lafar <sup>3)</sup> berichtete über *Essiggährung und Schnelllessigfabrikation*. Er fand, daß die Art des Wachsthumts des zuerst von Turpin (1840) bei der Essiggährung beobachteten Sprosspilzes Aehnlichkeit mit *Mycoderma vini* hat, doch konnte noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden, ob durch diesen Sprosspilz außer der Essigsäure noch andere Säuren gebildet werden. Mit diesem Sprosspilz vergohrenes Lagerbier ergab ein Product von sehr angenehmem, von dem eines guten Weinessigs nicht unterscheidbarem Geschmack und fein säuerlichem, obstartig erfrischendem Geruch.

Wt.

Franz Lafar. Physiologische Studien über Essiggährung und Schnelllessigfabrikation <sup>4)</sup>. — Franz Lafar kommt auf Grund seiner eingehenden Studien zu dem Schlusse, daß die von Pasteur in seinen „Études sur le vinaigre“ aufgestellte Behauptung, daß *Mycoderma vini* (bezw. *cerevisiae*) den Alkohol direct und ohne intermediäre Bildung von Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, nicht mehr aufrecht zu erhalten ist. Es giebt vielmehr mindestens einen Sprosspilz genannter Art, welcher kräftig Essigsäuregährung hervorzurufen vermag. Wr.

<sup>1)</sup> Monit. scientif. 7, 819—822. — <sup>2)</sup> Ann. Inst. Pasteur, Février 1893; Ref.: Monit. scientif. [4] 7, 407—409. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 653. — <sup>4)</sup> Centr.-Bl. f. Bact. und Parasitk. 1893, S. 684—701; Monit. scientif. [4] 7, 813—819.

J. T. Wood and H. W. Willcox. Further contribution on the nature of bran fermentation<sup>1)</sup>. — Die Gährung der Kleie bei der Lederbereitung wird durch einen specifischen Organismus verursacht, der *Bacterium Furfuris* genannt wird. An der Gährung nehmen nur die Stärke und die stickstoffhaltigen Stoffe theil, indem die Stärke zuerst durch ein nicht organisches Ferment in Glucose und Dextrin verwandelt wird. Bei der Gährung entstehen Ameisen-, Essig-, Butter- und Milchsäure und ein Gasgemisch, das aus Wasserstoff, Kohlendioxyd, Stickstoff und einer geringen Menge Schwefelwasserstoff besteht. Wenn man die eben erwähnten Säuren in denselben Mengenverhältnissen, wie sie bei der Gährung der Kleie entstehen, auf Häute einwirken läßt, so ist das Ergebniss dasselbe, wie bei Anwendung von gährender Kleie. Die entstehenden Gase wirken an sich nicht auf Häute ein, sie dehnen und bewegen dieselben nur mechanisch, und erhöhen dadurch ihre Fähigkeit, die Säuren aufzunehmen. *Hs.*

Konstantin Gorini. Das *Prodigiosus*-Labferment<sup>2)</sup>. — Die Ergebnisse der vorläufigen Untersuchungen des Verfassers sind folgende: 1. Das *Prodigiosus*-Labferment bildet sich auf den gewöhnlichen Nährmedien (Bouillon, Gelatine, Agar, Kartoffeln) und nicht nur auf der Milch oder milchzuckerhaltiger Bouillon. 2. Es wird von einem Bacterium gebildet, das die Milch mit deutlich saurer Reaction zur Gerinnung bringt, während die bisher bekannten labproducirenden Mikroorganismen die Milch bei neutraler oder schwach alkalischer Reaction coaguliren. Daher kann die Gerinnung des Caseïns mittelst des *Bacillus prodigiosus* auf zweierlei Weise eintreten, entweder durch Milchsäurewirkung oder durch Labwirkung. So erklärt sich die Thatsache, daß die mit Natron bicarbonicum versetzte Milch vor der mit Borsäure versetzten Milch gerinnt, wenn die Impfung nach der Sterilisirung mit einer lebendigen *Prodigiosus*cultur stattgefunden hat, und umgekehrt die letztere vor der ersteren, wenn die Impfung nach der Sterilisirung mit einer sterilisirten *Prodigiosus*cultur vorgenommen wurde. Durch Zusatz von Senfölessenz kann man das Leben des *Bacillus prodigiosus* verhindern, ohne die Wirkung seines Labfermentes zu beeinträchtigen, so daß die mit Senföl versetzte Milch, die mit einer lebendigen Bouilloncultur von *Prodigiosus* gemischt ist, unter neutraler, nicht saurer Reaction gerinnt. 3. Das *Prodigiosus*-Labferment ähnelt dem Kälber-

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 422—426. — <sup>2)</sup> Hygienische Rundschau 3, 381—382.

magenlab insofern, als seine Wirkung bei 37° sich besser entfaltet als bei 20°, von Alkalien beeinträchtigt wird u. s. w. Es unterscheidet sich aber von allen bisher bekannten Bacterienlabfermenten dadurch, daß es erst bei halbstündiger Einwirkung von 100° C. zerstört wird. 4. Das Prodigiosus-Labferment ist kein Protein; es läßt sich vom proteolytischen Fermente nach der Blumenthal-Conn'schen Isolierungsmethode ganz gut trennen. Es wird in viel größeren Mengen bei 20° als bei 37° C. und in peptonhaltiger Bouillon reichlicher als in peptonfreier Bouillon erzeugt. Gerade umgekehrt verhält sich das proteolytische Ferment des Prodigiosus und anderer verflüssigender Bacterien. Rh.

G. Tate<sup>1)</sup> veröffentlichte eine Untersuchung über *die durch ein Linksmilchsäureferment verursachte Gährung von Dextrose, Rhamnose und Mannitol*. Er fand, daß der eine *Linksmilchsäuregährung der Dextrose hervorrufoende Organismus* anaërober Natur und dadurch charakterisirt ist, daß er auf festen Medien zwei Arten von Wachstumsformen zeigt, nämlich eine weißse, hauptsächlich aus Stäbchen und Coccen bestehende Form von feuchtem Ansehen und eine zähe, tapiocaähnliche, aus Ascococcen bestehende Form. Die ascoïde Form des Wachstums scheint bei der Entwicklung in Medien, in welchen durch den Organismus keine Säure gebildet wird, nur Veranlassung zur Bildung der Stäbchen- und Coccenformen zu geben. Die Entwicklung der ascoïden Form wird augenscheinlich durch ungünstige, Sporenbildung begünstigende Wachstumsbedingungen bewirkt. Die durch diesen Organismus unter aëroben Bedingungen in Dextrose-, Mannitol- und Rhamnoselösungen hervorgerufenen Gährungserscheinungen sind von ganz constantem Charakter. Der Organismus bildet aus 9 Mol. Dextrose 2 Mol. Alkohol, 1 Mol. Bernsteinsäure und 7 bis 8 Mol. Linksmilchsäure, dazu noch Essigsäure und Ameisensäure in geringen und unveränderlichen Mengen. Beim Wachstum des Organismus in der ascoïden Form ist die Menge der gebildeten Linksmilchsäure, wahrscheinlich in Folge von secundären Veränderungen, etwas geringer. Aus 9 Mol. Mannitol werden durch den Organismus 6 Mol. Alkohol, 1 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Ameisensäure, 12 Mol. Linksmilchsäure und bestimmbare Mengen von Bernsteinsäure gebildet. Bei einigen Gährversuchen unter nicht näher bestimmten Bedingungen war das molekulare Verhältniß der gebildeten Ameisensäure und Linksmilchsäure 1 : 9. Aus 9 Mol. Rhamnose bildet der Organismus 4 Mol. inactive Milch-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1263.



säure, 5 Mol. Essigsäure und keinen Alkohol. Durch Cultur in Rhamnoselösungen und dabei erfolgreicher Bildung von inactiver Milchsäure verliert aber der Organismus nichts von seinem Charakter als Linksmilchsäureferment für Dextrose. Die Producte der durch den Organismus verursachten Gärung sind ihrer Menge und ihrem Charakter nach von der molekularen Constitution der angegriffenen Substanz abhängig. Das Studium der Dextrosgärung scheint darauf hinzuweisen, daß der Angriff des Organismus gleichzeitig auf 9 oder eine andere multiple Zahl von Molekülen, also eher auf eine Gruppe von Molekülen, als auf einzelne Moleküle gerichtet ist. Wt.

H. Timpe<sup>1)</sup> berichtete über die *Beziehungen der Phosphate und des Caseins zur Milchsäuregärung*. Bekanntlich wirkt auf den in spontan geronnener Milch am häufigsten vorkommenden Milchsäurebacillus die von demselben producirte Säure schon bei einer Concentration von 0,04 Proc. völlig wachstumshemmend und damit auch die weitere Säureproduction hindernd ein; sind aber auf den Mikroorganismus nicht schädlich wirkende, die gebildete Säure neutralisierende Substanzen vorhanden, so geht das Wachstum des Bacillus und damit auch die Säurebildung unbehindert fort. Verfasser fand nun, daß die in der Milch vorhandenen, mehrbasischen Phosphate und das Casein als Neutralisationsmittel für die gebildete Säure dienen. Er wies nach, daß bei einem Durchschnittsgehalt von 0,2 Proc.  $P_2O_5$  in der Milch die durch das von den mehrbasischen Phosphaten bei der Gärung abgegebene Alkali neutralisirte Milchsäure gleich 0,2536 g in 100 g Milch ist. Ferner ist in der Milch das Casein an Kalk gebunden und zwar in einer Verbindungsstufe, welche auf 100 Thle. Casein 1,55 Thle.  $CaO$  enthält. Nimmt man nun den Caseingehalt in der Milch durchschnittlich zu 2,5 Proc. an, so werden durch Abgabe dieser Kalkmenge weitere 0,1402 g Milchsäure neutralisirt. Verfasser fand aber nun ferner, daß das Casein trotz seines sauren Charakters auch basische Functionen auszuüben vermag, wodurch von 100 Thln. Casein 8,415 Thle. Milchsäure chemisch gebunden werden, und also bei dem oben angenommenen mittleren Caseingehalte von 2,5 Proc. eine weitere Production von 0,2104 g Milchsäure in 100 g Milch ermöglicht wird, so daß der Gehalt an Milchsäure in saurer Milch nur rund 0,604 Proc. betragen kann, was durch Bestimmung der Milchsäure in spontan geronnener Milch bestätigt gefunden wurde. Wt.

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 757; Archiv f. Hygiene 18, 1—34.

A. Chassevant und Ch. Richet<sup>1)</sup> studirten im Anschluß an die früheren Untersuchungen von Richet<sup>2)</sup> den *Einfluss der Mineralgifte auf die Milchsäuregärung*. Sie unterschieden bei der toxischen Einwirkung der Metallsalze auf die Milchsäuregärung zwei verschiedene Dosen, einmal die *antigenetische Dosis*, welche die Fortpflanzung und Wucherung des Ferments verhindert, und daneben die *antibiotische Dosis*, welche die Lebensthätigkeit des Ferments aufhebt. Die Menge der gebildeten Milchsäure hängt je einmal von der Menge der vorhandenen Mikroben und zweitens von ihrer Lebensthätigkeit ab. Findet man daher, daß in einer mit einer Spur des Ferments geimpften toxischen Flüssigkeit die Menge der gebildeten Milchsäure Null ist, so ist daraus zu schließen, daß die antigenetische Dosis erreicht ist; ist aber in einer eine große Menge des Ferments enthaltenden Flüssigkeit die Menge der gebildeten Milchsäure Null, so ist daraus der Schluss zu ziehen, daß die antibiotische Dosis erreicht ist. Die antigenetische Dosis muß immer geringer sein wie die antibiotische Dosis, da die Dosis, welche die Lebensthätigkeit des Ferments aufhebt, auch dessen Fortpflanzung verhindern muß. Die Versuche ergaben nun, daß bei einigen Metallsalzen (Magnesium- und Platinsalzen) die antigenetische Dosis dreimal schwächer ist wie die antibiotische, daß bei anderen Metallsalzen (Kupfer-, Quecksilber- und Kobaltsalzen) aber beide Dosen gleich sind. Die vollständig herangewachsenen Bacillen können danach noch fortleben und ihre chemischen Functionen ausüben in toxischen Medien, welche ihre Fortpflanzung absolut verhindern.

Wt.

Percy Frankland und John Mac Gregor<sup>3)</sup> berichteten über die *Gewinnung von Fleischmilchsäure durch Gärung inactiver Milchsäure*. Sie erhielten durch unterbrochene bacterielle Gärung von inactivem milchsaurem Calcium eine Flüssigkeit, welche im Polarimeter ein negatives Drehungsvermögen zeigte. Die in dieser Flüssigkeit noch vorhandene Milchsäure wurde in das Zinksalz übergeführt, und aus diesem durch fractionirte Krystallisation ein linksdrehendes Zinklactat gewonnen, welches seiner chemischen Zusammensetzung und seinem specifischen Drehungsvermögen nach als reines fleischmilchsaures Zink erkannt wurde. Das Zinksalz wurde in das Calciumsalz umgewandelt, welches ebenfalls das für das fleischmilchsaure Calcium specifische

<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 673. — <sup>2)</sup> Dasselbst 114, 1494; JB. f. 1892, S. 2260 ff.  
— <sup>3)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1028.

Drehungsvermögen besaß. Wurde die Gährung zu früh unterbrochen, so erwies sich das active Lactat noch mit einer grossen Menge von inactivem Lactat vermischt; wurde dagegen die Gährung zu lange fortgesetzt, so erwies sich das active Lactat ebenfalls zerstört. Wi.

C. Happ. Bacteriologische und chemische Untersuchungen über die schleimige Gährung <sup>1)</sup>. — Aus einem Digitalisinfus wurde ein *Bacillus gummosus*, aus einem Senegainfus ein *Micrococcus gummosus* gezüchtet, die beide in Flüssigkeiten bei Gegenwart von Rohrzucker schleimige Gährung hervorrufen können. Bei dem *Micrococcus gummosus* kann der Rohrzucker auch durch Maltose ersetzt werden. Das Optimum des Rohrzuckergehaltes liegt bei 10 Proc.; Lösungen anderer Zuckerarten werden durch die beiden Mikroorganismen nicht in schleimige Gährung versetzt. Zusatz von Mineralstoffen befördert die schleimige Gährung, ohne jedoch zu deren Eintritt unbedingt erforderlich zu sein; auch die Gegenwart von Eiweissstoff ist dazu nicht nöthig. Der Schleim scheint durch Zersetzung des Zuckers und nicht durch Quellung der Membran zu entstehen, da eine derartige Veränderung durch die verschiedensten Färbemethoden und auf andere Weise niemals zu erkennen war. Der Schleim besteht aus einer *Gumnose*,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , die in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich ist. Nebenproducte der schleimigen Gährung sind stets: Kohlensäure, Buttersäure, Milchsäure und Mannit. Auch wird ein geringer Theil des Rohrzuckers zu Traubenzucker invertirt. *Rh.*

M. W. Beijerinck <sup>2)</sup> beschrieb *das die butylalkoholische Gährung hervorrufende Ferment, das Granulobacter butylicum*, welches sich zusammen mit dem *Granulobacter saccharobutyricum* auf der Oberfläche der Getreidekörner findet, von wo es in das Mehl eindringt. Auf einer geringen Anzahl von Getreidearten, so auf *Hordeum distichon nudum* und *Hordeum vulgare himalyense*, fand sich das *Granulobacter butylicum* gewöhnlich allein. Da sich das *Granulobacter saccharobutyricum* allgemein in der Gartenerde vorfindet, von wo es durch den Wind auf die Getreideähren getragen wird, ist es auch anzunehmen, daß der Boden der ursprüngliche Aufenthaltsort des *Granulobacter butylicum* ist. Zur Erzeugung einer vorläufigen butylalkoholischen Gährung bringt man die gemahlenen Getreidekörner in so viel Wasser von 95°, daß man eine teigige Masse erhält. Hierdurch wird die

---

<sup>1)</sup> Centr. f. Bacter. u. Parasitenkunde 14, 175—177; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 160—161. — <sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 141.

Hauptmenge der anderen, im Mehl befindlichen Organismen, besonders der Milchsäurefermente, zerstört, doch die Temperatur darf auch 95° nicht übersteigen, da die Sporen des butylalkoholischen Ferments bei einer Temperatur zwischen 95 und 100° absterben. Wird der Teig jetzt auf einer Temperatur von 35° gehalten, so beginnt die Gärung nach etwa 48 Stunden von selbst und findet man bei dieser Gärung außer dem butylalkoholischen Fermente noch einige andere Bakterien, deren Sporen die Erhitzung auf 95° überdauert haben, besonders den *Bacillus subtilis*, welche aber auf die butylalkoholische Gärung keinen schädlichen Einfluss ausüben, da das butylalkoholische Ferment anaërob ist und sich auf dem Grunde des Gefäßes entwickelt. Nur das ebenfalls anaërobe Buttersäureferment kann, wenn es sich in größerer Menge auf den angewendeten Getreidekörnern befunden hatte, der butylalkoholischen Gärung schädlich werden. Diese vorläufige Gärung dient als Ausgangsmaterial für die reine Hauptgärung mit sterilisiertem Most. Die Hauptgärung erfolgt bei einer Temperatur von 35° und dauert circa 60 Stunden. Der Butylalkohol wird während der Hauptphase der Gärung gebildet und wird diese noch durch eine reichliche Zoogloëabildung des butylischen Ferments charakterisirt. Etwa 1 bis 2 Proc. des Mehls wird dabei in normalen Butylalkohol vom Siedep. 117° umgewandelt und finden sich als weitere Gärungsproducte noch Kohlensäure und Wasserstoff, aber keine flüchtigen organischen Säuren. Durch dieses vollständige Fehlen der flüchtigen organischen Säuren unterscheidet sich das *Granulobacter butylicum* vom *Granulobacter saccharobutyricum*, welches zwar auch Butylalkohol, aber in geringerer Menge, und außerdem noch normale Buttersäure erzeugt. Während die butylalkoholische Gärung in voller Thätigkeit ist, kann man vermittelst Aethylalkohols die Zoogloëamasse vollständig niederschlagen und die so erhaltene Bakterienmasse bewahrt ihre Lebensfähigkeit nach dem Trocknen Jahre lang. Während der butylalkoholischen Gärung findet auf der Oberfläche der Bakterien eine Ausscheidung von Amylase und mit ihr parallel laufend im Inneren derselben eine Ablagerung von Granulose statt. Nach beendeter Gärung findet sich in den älteren Individuen keine Granulose mehr, was dem Einfluss der Amylase zuzuschreiben ist, welche in die Körper der abgestorbenen Individuen eindringt und die Granulose in Zucker umwandelt. Eines der charakteristischen Merkmale des butylalkoholischen Ferments ist seine Beziehung zu freiem Sauerstoff. Die Gärung und die Fortpflanzung des Ferments sind

nur möglich entweder bei völliger Abwesenheit von freiem Sauerstoff oder wenn der Druck dieses Gases auf ein außerordentlich geringes Minimum reducirt ist. Mit diesen beiden Fällen findet man zwei Formen des Ferments in innigem Zusammenhang, welche vom Verfasser die *Sauerstoffform* und die *Clostridiumform* genannt werden. Die Sauerstoffform ist ein ziemlich kleiner, vom *Bacillus subtilis* kaum zu unterscheidender *Bacillus*. Der mikroskopische Unterschied beider besteht nur in einer geringen Granulation und in dem Vorhandensein kurzer, mit langen abwechselnder Glieder, welche zwei Kennzeichen beim *Bacillus subtilis* fehlen. Die Sauerstoffform ist sehr beweglich und färbt sich mit Jod nicht blau, sondern wie die meisten anderen Bacterien gelbbraun. Die butylalkoholische Gährung beginnt immer in einem Stadium, worin die Sauerstoffform in überwiegender Menge vorhanden ist. Der Beginn derselben wird durch eine sehr starke Gasentwicklung gekennzeichnet und kann man die Zusammensetzung des erzeugten Gases im Mittel durch die Formel  $1 \text{ CO}_2 + 4 \text{ H}_2$  ausdrücken. Nach dem Verschwinden der letzten Spuren Sauerstoff und dem damit gleichzeitigen Auftreten der *Clostridiumform* nimmt die Wasserstoffentwicklung ab, die Kohlensäureentwicklung dagegen zu, so daß das Gasgemenge am Ende der Gährung ungefähr die Zusammensetzung  $5 \text{ CO}_2 + \text{H}_2$  hat. Die Hauptphase der Gährung wird durch das Ueberhandnehmen der *Clostridiumform* des Ferments charakterisirt. Diese *Clostridien* umschließen meistens eine Spore von ellipsoïdaler Form. Diese Sporen können einige Secunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt werden, ohne ihre Lebensfähigkeit zu verlieren, und auf das Vorhandensein dieser Sporen ist die Widerstandsfähigkeit des Ferments gegen siedendes Wasser zurückzuführen. In diese Hauptphase der Gährung fällt auch die Anhäufung der Granulose in den *Clostridien* und die lebhafteste Amylaseaussonderung, woraus folgt, daß alle diese physiologischen Processe vom Einfluß freien Sauerstoffs völlig unabhängig sein müssen. Doch wäre die Annahme irrig, daß nur der in gewöhnlich chemischer Verbindung befindliche Sauerstoff an den Lebensfunctionen dieses anaëroben Ferments theilnimmt. Ein näheres Studium der Biologie dieses Ferments zeigt im Gegentheil, daß eine ganz besondere Beziehung zwischen der Anaërobiose und dem Sauerstoff existiren muß, und zwar hängen die obligatorische und die facultative Anaërobiose von der Gegenwart der leicht reducirbaren Nährstoffe ab. Wenn diese Stoffe fehlen, ist das Leben unmöglich, oder nur möglich, wenn die Ernährung besonders günstig und in Gegenwart von

freiem Sauerstoff unter geringem Druck erfolgt. Dieser letztere Umstand erscheint vom physiologischen Gesichtspunkte aus besonders interessant, weil danach die Anaërobiöse kein absoluter Charakter ist, sondern in Beziehung steht zu der Natur der besonderen Nährstoffe, deren Gegenwart in der Natur oft problematisch ist. Die anaërobischen Culturen des butylalkoholischen Ferments halten sich am besten bei niedriger Temperatur, also bei 10 bis 15°, in Glucose- oder Stärkelösungen oder in Wasser, welches mit 0,05 Proc. Kaliumdiphosphat und 1 Proc. Pepton versetzt ist. Wt.

C. Wehmer<sup>1)</sup> berichtete über *Citronensäuregährung*. Er fand, daß ebenso wie gewisse Hyphomyceten die Eigenschaft zeigen, den ihnen gebotenen Zucker bis zur Hälfte in Oxalsäure umzuwandeln, so auch gewisse Schimmelpilze die Fähigkeit besitzen, einen sehr erheblichen Antheil des ihnen innerhalb der Nährlösung gebotenen Zuckers in *Citronensäure* überzuführen. Für diese Citronensäure bildenden Pilze bringt er den Namen *Citromyces* in Vorschlag und beschreibt zwei Arten derselben, den *Citromyces Pfefferianus* und *Citromyces glaber*, welche, makroskopisch von dem bekannten *Penicillium glaucum* kaum unterscheidbar, sich mikroskopisch von demselben unter Anderem durch den Bau der Conidienträger unterscheiden. Die Sporen dieser Pilze finden sich ziemlich verbreitet in der Luft. Für das Wachsthum derselben, wie auch für die Säuerung bieten Zuckerlösungen mit den nöthigen Nährstoffen die geeignetsten Bedingungen, und sind Wärme- und Sauerstoffzufuhr für den Verlauf des Processes ebenso bemerkenswerthe Factoren, während das Licht ganz ohne Einfluß auf denselben ist. Während Citronensäure in der Concentration von mehreren Procenten nicht nur unschädlich, sondern manchmal sogar begünstigend auf die Entwicklung der Pilze einwirkt, und Concentrationen von 10 bis 20 Proc. noch ertragen werden, sind anorganische Säuren, selbst in Spuren, äußerst nachtheilig und ermöglichen, in geringen Bruchtheilen von Procenten, nur ein langsames Wachsthum der jungen Mycelien. Wie in anderen Fällen, so kann auch hier durch Festlegung der abgespaltenen Citronensäure durch gewisse Salze eine weitergehende Anhäufung derselben erzielt werden, ohne daß irgend ein nachtheiliger Einfluß damit verbunden ist. Es gelingt so unschwer, bis zur Hälfte des vorhandenen Zuckers in Citronensäure überzuführen. Wt.

<sup>1)</sup> Berl. Akad. Ber. 1893, S. 519; Bull. soc. chim. [3] 9, 728.

Ludwig Brieger und Georg Cohn. Untersuchungen über das Tetanusgift<sup>1)</sup>. — Die Toxalbumine sind bisher im reinen Zustande noch nicht dargestellt worden. Die bisher aus Bacterienculturen erhaltenen Gifte sind Gemenge des eigentlichen Toxins mit den dem Nährboden künstlich zugesetzten Eiweißkörpern. Verfasser haben daher von Neuem den von den Tetanusbacillen erzeugten Giftstoff studirt, da gerade dieses Gift, wie keines der anderen specifischen Bacteriengifte, bei Thieren wie Menschen das gleiche typische Krankheitsbild erzeugt. Keimfrei filtrirte Tetanusbouillonculturen wurden im Erlenmeyer-Kolben mit Ammoniumsulfat übersättigt. Das ausgefällte Tetanusgift wird auf Thonteller gestrichen, und zur Befreiung von den Eiweißstoffen überaus vorsichtig mit basischem Bleiacetat, unter Zusatz minimaler Mengen von Ammoniak, versetzt. Zur Entfernung der Peptone, Amidosäuren und Salze wurde alsdann das Tetanusgift dialysirt und schliesslich bei 20 bis 22° im Vacuum eingedampft. Die Reinigung des Giftes durch Fällern mit absolutem Alkohol versagte häufig, da sich dabei oft nur eine opalescirende Lösung bildete, aus der weder durch Säure- noch Kochsalzzusatz noch durch Aether oder Aceton eine Wiederabscheidung erfolgte. Das durch Eindampfen gewonnene Tetanusgift bildet schwach gelbliche, durchsichtige Häutchen, die sich in Wasser leicht lösen, geruchlos sind und im Geschmack dem Gummi arabicum ähneln. Sie drehen die Polarisationssebene schwach nach links. Das gut dialysirte Gift giebt keine Millon'sche Reaction, keine Xanthoproteinreaction und erwies sich frei von Amidosäuren. Mit Kupfersulfat und Natronlauge liefert die Substanz eine schwache Violettfrbung, aber nicht die eigentliche Biuretreaction. Ausser durch Ammoniumsulfat wird das gut gereinigte Tetanusgift weder durch die anderen Neutralsalze, wie Kochsalz, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, noch durch die üblichen Eiweißfällungsmittel niedergeschlagen. Das Gift enthält ferner keinen Phosphor und nur unwägbare Spuren von Schwefel. Demnach ist das specifische Tetanusgift *kein* eigentlicher Eiweißstoff. Schon subcutane Gaben von 0,00005 mg tödteten eine Maus von 15 g, woraus sich für einen Menschen von 70 kg 0,23 mg als tödtliche Dosis und als krankmachende 0,04 mg berechnet. — Das getrocknete Tetanusgift erwies sich sehr wenig widerstandsfähig gegenüber chemischen wie physikalischen Einflüssen. Selbst geschützt gegen die Einwirkung von Luft, Licht und Feuchtigkeit zersetzt es sich langsam.

<sup>1)</sup> Zeitschr. Hygiene 15, 1—10.

Durch verdünnten Alkohol wird es sofort zerstört, während absoluter Alkohol, wasserfreier Aether, Chloroform und Aceton das Gift gar nicht angreifen. Seine wässerigen Lösungen werden durch die geringsten Mengen von Säuren und Alkalien, so auch schon beim mehrstündigen Durchleiten von Kohlensäure (aber nicht von Sauerstoff), zersetzt. Besonders greift aber Schwefelwasserstoff das Tetanusgift an. So zeigten mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösungen des Giftes in eingeschmolzenen Röhren nach viertägigem Verweilen bei Brüttemperatur keine Giftwirkung mehr. — In einem Nachtrag berichten Verfasser noch über vorläufige Versuche mit Cholerabakterien auf dem von Ouchinski angegebenen eiweißfreien Bacteriennährboden. Danach scheint auch das amorphe Choleragift kein eigentlicher Eiweißkörper zu sein.

*Rh.*

Konstantin Gorini. Anmerkung über die Cholerarothreaction<sup>1)</sup>. — Nach den Beobachtungen verschiedener Forscher hat sich die Salpetrigsäure-Indolreaction für Choleradiagnose in vielen Fällen unzuverlässig erwiesen. Den Grund hierfür fand Verfasser in der Gegenwart von durch Cholerabacillen gährbaren Kohlehydraten in den bei dieser Reaction verwandten Peptonen. Eine reine schwach alkalische Peptonlösung muß mit Fehling'scher Lösung eine violette Färbung annehmen (die Biuretreaction) und sie selbst bei fünf Minuten anhaltendem Sieden behalten. Wenn dabei aber entweder ein rother oder gelber Niederschlag bzw. auch nur ein röthlicher oder grünlicher Farbenton entsteht, wird die Cholerarothreaction nicht eintreten oder erst nach längerer Zeit, wenn das Kohlehydrat verzehrt worden ist. Auch die Fleischpeptonbouillon ist derart auf ihren Zuckergehalt zu prüfen, da, auch bei Gegenwart von Eiweiß, das Fehling'sche Reactiv die Anwesenheit von Zucker durch eine grünliche bzw. malagaröthliche statt violetter Färbung anzeigt. — Die Eigenschaften eines guten Peptons für bacteriologische Zwecke, insbesondere für die Choleradiagnose, sind folgende: Es soll weiß, geruchlos und in Wasser, besonders nach Erwärmung, ganz löslich sein. Seine klare, farblose, wässerige Lösung soll neutral oder schwach alkalisch reagiren, beim Schütteln einen ziemlich beständigen Schaum bilden, mit Fehling'scher Lösung eine beim Kochen bestehende violette Färbung annehmen, beim Griefs'schen Reactiv nitritfreier sich zeigen und endlich mit dem Diphenylaminreactiv einen nach etwa fünf

<sup>1)</sup> Centr.-Bl. f. Bacteriologie und Parasitenkunde 13, 790—792.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.



Minuten schwach, aber deutlich sichtbaren, schmalen, hellblauen Ring geben. Rh.

R. J. Petri und Albert Maafsen. Weitere Beiträge zur Schwefelwasserstoffbildung aeröber Bacterien und kurze Angaben über Mercaptanbildung derselben <sup>1)</sup>. — Im Anschluß an frühere Untersuchungen theilen Verfasser weitere Beobachtungen über die Schwefelwasserstoffbildung aeröber Bacterien mit, die mit den Resultaten von Stagnitta-Balistreri und Rubner in manchen Punkten nicht übereinstimmen. — *Proteus*, *Rothlauf*, *Tetragenus*, *Kartoffelbacillus*, *Diphtherie*, *Heubacillus* und *Cholera* sind gute Schwefelwasserstoffbildner, während *Wurzelbacillus*, *Milzbrand* und *blaue Milch* diese Fähigkeit weniger besitzen. Damit ist aber eine grundsätzliche Trennung dieser Arten nicht gegeben, da dieses Verhältniß bei Anwendung anderer Nährböden, als den benutzten Nährflüssigkeiten — einer schwach alkalischen Rindfleischbouillon mit Zusatz von 1, 2,5, 5 bezw. 10 Proc. Witte'schem Pepton — sich umkehrt. Eine solche Unterscheidung darf also nur mit Bezug auf einen bestimmten Nährboden aufgestellt werden. Die Bildung bezw. das Freiwerden von Schwefelwasserstoff in Culturen hängt nicht nur von den Bacterien und deren Wachsthum ab, sondern vor Allem von der Natur der als Schwefelwasserstoffquelle dienenden schwefelhaltigen Körper, sowie vom Nährmittel überhaupt. Auch kann die Schwefelwasserstoffbildung durch gleichzeitig sich abspielende Vorgänge, wie z. B. die Entwicklung von Ammoniak, Bildung von Schwefelammonium, verdeckt werden. — Im Ei gezüchtet, entwickelten der *Wurzelbacillus* und auch die *Cholera* reichlich Schwefelwasserstoff, der *Proteus* weit weniger. Eiweiß und Eigelb begünstigen die Schwefelwasserstoffbildung in verschiedener Weise. *Proteus* und *Wurzelbacillus* erzeugten auf Eigelb mehr Schwefelwasserstoff, als auf Eiweiß. — Auf flüssigem Blutserum bildeten von 16 Bacterienarten innerhalb 12 Tagen nur der *Wurzelbacillus* und die *Taubendiphtherie* Schwefelwasserstoff. Auf festem Blutserum trat in allen Fällen nur dann eine Reaction ein, wenn eine starke Verflüssigung des Nährbodens stattfand. Beim *Pyocyanus* trat aber auch in derartigen Nährböden die Reaction erst auf Zusatz von verdünnter Säure ein. Wahrscheinlich bildet sich der Schwefelwasserstoff erst aus den verflüssigten, peptonisirten Theilen des Serums. — Viele Bacterienculturen entwickelten auch, besonders in Lösungen mit 10 Proc. Pepton, in Eiculturen

<sup>1)</sup> Arbeiten Kaiserl. Gesundheitsamt. 8, 490—506.

und in Culturen auf Serum *Mercaptan*, dessen Nachweis nach G. Denigès<sup>1)</sup> mittelst einer nicht zu stark gefärbten Lösung von Isatin in concentrirter Schwefelsäure geschah. Auch die Giftigkeit der Lösungen von Aethylmercaptan, Aethylsulfid und Trimethylsulfinchlorid wurde an Kaninchen näher studirt. Die von Maafsen aufgefundene Bacterienart *Bacillus esterificans* erzeugt in 10 proc. Peptonbouillon in den ersten Tagen des Wachstums einen penetranten Mercaptangeruch; nach dem Verschwinden desselben tritt ein starker Geruch nach Ananasäther auf. — Versuche über den Einfluß von *Salpeter* (0,5 Proc. Kalisalpeter) auf die Schwefelwasserstoffbildung zeigten, daß einzelne Bacterien, wie besonders Cholera, Typhus und auch *Tetragenus*, noch Schwefelwasserstoffbildung erkennen lassen; dieselbe ist jedoch bei allen Bacterien herabgedrückt, selbst bei Gegenwart freien Schwefels. Der Salpeter wird dabei mehr oder weniger stark zu Nitrit bzw. Ammoniak reducirt. Unter Umständen wird die Schwefelwasserstoffbildung vollständig unterdrückt, während die Nitritbildung stark in den Vordergrund getreten, oder die Reduction bis zur völligen Umwandlung in Ammoniak fortgeschritten ist. Zwischen der Bildung von Schwefelwasserstoff und von Ammoniak bestehen überhaupt gewisse Analogien. Das Vorkommen beider Körper in den Bacterienculturen ist ein sehr verbreitetes. Beide wirken in großen Mengen entwicklungshemmend, in kleinen Mengen werden sie von den Mikroben als Nährstoffe verarbeitet. Wahrscheinlich entnehmen viele Bacterien den zum Aufbau ihrer Leiber nothwendigen Stickstoff und Schwefel dem vorher von ihnen gebildeten Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Alle stickstoff- und schwefelhaltigen Bacteriennährstoffe stimmen darin überein, daß ein Theil ihres Stickstoffs und Schwefels leicht reactionsfähig ist, ohne daß ein vollkommener Zerfall dieser Verbindungen einzutreten braucht. — Einige Bacterien zersetzen das Pepton bzw. Eiweiß der Nährsubstrate bei der Schwefelwasserstoffbildung sehr energisch und vollständig (*Proteus*), andere (*Rothlauf*) thun dies trotz reichlicher Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht. Die aus ihren alten Culturen wieder abgeschiedenen Pepton- und Eiweißkörper liefern nunmehr mit nascirendem Wasserstoff weit weniger Schwefelwasserstoff, als vorher, während ihre übrigen Eigenschaften anscheinend erhalten geblieben sind. Eine Einbuße verschiedener Enzyimbildner an Enzymerzeugung, die von dem Nährsubstrat abhängig ist, bedingt auch ein Sinken

<sup>1)</sup> JB. f. 1889, S. 2442.

der Schwefelwasserstoffentwicklung, und zwar stets dann, wenn die Bacterien vermöge ihrer starken Enzymbildung zu einer kräftigen Peptonisirung der Eiweißkörper und daher zu einer starken Schwefelwasserstoffbildung befähigt waren. — Verfasser bleiben bei ihrer Annahme, daß der Schwefelwasserstoff ganz oder zum größten Theil seine Entstehung dem nascirenden Wasserstoff verdanke. Beim gleichzeitigen Entstehen von Schwefelwasserstoff und Alkohol bilde sich Mercaptan. *Rh.*

B. Gosio. Ricerche batteriologiche e chimiche sulle alterazioni del mais. Contributo alla etiologia della pellagra<sup>1)</sup>. — Reinculturen von *Penicillium glaucum* wurden auf *Mais* einwirken gelassen, darauf wurde die Masse mit Aether extrahirt; es gingen neben anderen Substanzen auch Phenole in Lösung, welche unter der Einwirkung des Pilzes aus dem Amylum entstanden waren. Sollten die genannten Substanzen, welche durch die Einwirkung von *Penicillium glaucum* auf *Mais* entstehen, die Ursache der Pellagra sein, so wären, da diese Substanzen auch bei der Einwirkung des Pilzes auf andere stärkemehlhaltige Nahrungsmittel entstehen, die seltenen Pellagrafälle zu erklären, welche nicht durch Maisgenuß verursacht wurden. *Ld.*

R. Warington. Bemerkungen über die Chemie der Bacterien<sup>2)</sup>. — Die Umwandlung des im Boden enthaltenen an Wasserstoff gebundenen Stickstoffs in Sauerstoffverbindungen ist das Werk zweier Mikroorganismen, von denen der eine Ammoniak oder ähnliche Körper in Nitrit, der andere Nitrite in Nitrate verwandeln kann. Als kohlenstoffhaltige Nahrung bedürfen die Mikroorganismen nur Carbonate oder Dicarbonate. Die zur Reduction des CO<sub>2</sub> nöthige Energie entstammt der Verbrennungswärme des NH<sub>3</sub>, da die Reaction  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{O} = \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  exothermisch ist. Wynogradsky hat einen Mikroorganismus im Boden gefunden, der, in einer wässerigen Zuckerlösung wachsend, freien Stickstoff assimiliren kann. Die Organismen der Leguminoseknöllchen sind im Boden lebend nicht im Stande, Stickstoff zu assimiliren; wahrscheinlich erfolgt die Symbiose mit den Leguminosen auf der Grundlage, daß diese ihnen den Bedarf an Zucker oder anderen Kohlehydraten liefern. *Hs.*

Howard B. Gibson<sup>3)</sup> berichtete über *Stickstoffentbindung bei der Fäulniss*. Nach seinen Versuchen findet Stickstoffentbindung während des Fäulnißprocesses statt, und erwies sich dieselbe

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, 136—140. — <sup>2)</sup> Chem. News 68, 175—176; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1006. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. J. 15, 12.

von der Impfung abhängig, indem gewisse Organismen unfähig schienen, diesen Proceß in irgend merkbarer Weise zu fördern, während andere einen merklichen Verlust an Stickstoff hervorriefen. Die Stickstoffentbindung wurde durch die Mikroorganismen unabhängig von dem Nitrificationsproceß hervorgerufen. *Wt.*

### Pflanzenchemie.

G. Wendt. Der Chemismus im lebenden Protoplasma<sup>1)</sup>. — Zur Erklärung der chemischen Vorgänge im Protoplasma wird eine neue Theorie herangezogen, der zu Folge diese Vorgänge durch besondere Capillaritätskräfte verursacht werden. *Ld.*

H. T. Brown und G. H. Morris. Chemie und Physiologie der Laubblätter<sup>2)</sup>. — Der erste Theil der umfangreichen Arbeit behandelt Stärke und Diastase der Blätter. Die von Sachs angegebene Methode zur Bestimmung der in Blättern erzeugten oder daraus ausgewanderten Stärke entspricht zu Folge einer Nachprüfung den Anforderungen. Wahrscheinlich wird Stärke in den Zellen nur gebildet, wenn die Bildung von Kohlehydraten gröfser ist, als der Bedarf, und wahrscheinlich müssen die meisten Assimilationsproducte niemals durch den Zustand der Stärke hindurchgehen. Die Lösung der Stärke in den Blättern erfolgt trotz mancher Einwände durch Diastase, dabei entstehen Maltose und Dextrin. In Bezug auf diastatische Activität stehen die Blätter der Leguminosen an der Spitze, eine Ausnahme machen nur die Lupinenblätter, wohl wegen ihres Tanningehaltes. Der Diastasegehalt der Blätter ist zeitlichen Schwankungen unterworfen, mit der Entleerung der Blätter von Stärke und anderen Assimilationsproducten häuft sich die Diastase an. Die Secretion der Diastase ist dem Bedürfnis der Pflanze so angepaßt, dafs sie nur eintritt, wenn sie nöthig ist, d. h. wenn lösliche Nährstoffe fehlen. Die Diastasesecretion ist mehr oder weniger eine Hungererscheinung. Blattdiastase kann Stärkekörner lösen, dies steht im Widerspruche mit Wortmann's Angaben, der annimmt, dafs die Lösung der Stärke nur vom lebenden Protoplasma abhängt. Die Hauptstütze dafür ist die Beobachtung, dafs die Stärke aus einem Blatte nicht verschwindet, wenn es unter Bedingungen gebracht wird, die der Athmung der Zellen feindlich sind. Die Resultate solcher Beobachtungen sind nicht entscheidend, weil unter diesen Be-

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 756. — <sup>2)</sup> Daselbst 64, I, 1070—1072.

dingungen alle Umwandlungsprocesse aufhören und die Diastase auf ihren ursprünglichen kleinen Betrag beschränkt bleibt. Bedenkt man das constante reichliche Vorkommen von Diastase in Blättern, die Abhängigkeit dieser Diastase vom Vorkommen von Stärke, die merkwürdige Periodicität im Auftreten und Schwinden der Diastase und die Beziehung dieser Periodicität zum Erscheinen und Schwinden der Stärke, so kann man die Anschauung Wortmann's nicht annehmen. Im zweiten Theile der Abhandlung werden die Zuckerarten der Blätter, namentlich von *Tropaeolum majus*, behandelt. Es wurden gefunden: Saccharose, Dextrose, Lävulose und Maltose. Maltose und Dextrose fungiren hauptsächlich als Athmungsmateriale, Lävulose entsteht durch Inversion des Rohrzuckers, welcher, wenigstens in den Blättern von *Tropaeolum*, der erste Zucker ist, der durch Synthese entsteht. Der Rohrzucker fungirt als vorübergehendes Reservematerial und häuft sich in den Zellen an, während der Assimilationsproceß vorschreitet. Erreicht die Concentration des Zellsaftes einen gewissen Betrag, so wird der Rohrzucker in Stärke umgewandelt. Die Stärke ist also nicht das erste Kohlehydrat des Assimilationsprocesses, sondern entsteht aus Rohrzucker. Der Rohrzucker wandert als Dextrose und Lävulose, die Stärke wird in Maltose umgewandelt. Dieser Proceß erfolgt aber nur dann, wenn ein gewisser Hungerzustand in den Zellen eingetreten ist, wenn das zweite Reservematerial, die Stärke, angegriffen werden muß. *Ld.*

Léon Guignard. Sur la localisation des principes actifs chez les *Limnanthées* <sup>1)</sup>. — Die kleine Familie der *Limnantheen* steht der vom Verfasser untersuchten Familie der *Tropeoleen* nahe, auch hinsichtlich der Bildung des in diesen Pflanzen enthaltenen Oels. Dasselbe präexistirt nicht als solches in den Pflanzengewebe, vielmehr existiren, genau wie bei den *Cruciferen*, *Capparideen* und *Tropeoleen*, in den verschiedenen Organen der *Limnantheen* specielle Zellen, die ein Ferment enthalten (*Myrosin*), durch dessen Einwirkung auf ein Glycosid das Oel sich bildet. Bei der Untersuchung verfuhr Verfasser genau in der für die *Tropeoleen* angegebenen Weise. Gleiche Gewichtsmengen der Blätter von *Limnanthes Douglasii* enthielten mehr Myrosin als gleiche Mengen von Stengeln; die Samenkörner waren reich an Ferment und Glycosid. *Rh.*

Léon Guignard. Sur la localisation des principes actifs chez les *Résédacées* <sup>2)</sup>. — Entgegen der Behauptung von Spatzier

<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 751—753. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 861—863.

in seiner Abhandlung „*Ueber das Auftreten und die physiologische Bedeutung des Myrosins in der Pflanze*“<sup>1)</sup> hat Verfasser bei seiner Untersuchung einheimischer *Resedaceen* gefunden, daß Myrosinzellen sowohl in der Wurzel, im Stengel, in den Blättern als auch im Samenkorn, im letzteren besonders vor der Reife, existiren. Am myrosinreichsten sind unter den verschiedenen Resedaarten *R. alba* und *R. lutea*. Das betreffende Glycosid findet sich besonders in der Wurzel. Das in den *Resedaceen* vorkommende Oel entsteht auch, genau wie Verfasser es bei den *Limnantheen*, *Tropeoleen* etc. nachgewiesen hat, erst durch Einwirkung des Fermentes auf das Glycosid, präexistirt aber nicht, wie Spatzier annimmt, in den Wurzeln der *Resadaceen*. *Rh.*

G. Bouchardat et Oliviero. Sur l'essence d'eucalyptus<sup>2)</sup>. — Aus dem *Eucalyptusöl* wurden neben dem *Eucalyptol* gewonnen: *Butylaldehyd*, *Amylaldehyd* und *Hexylaldehyd*, *Aethylalkohol*, *Amylalkohol* und ein rechtsdrehender Kohlenwasserstoff. *Ld.*

J. J. Arnaudon et Ubaldinò. Sur la *Iatropa Curcas* et sur l'huile qu'il contient<sup>3)</sup>. — Die Samen dieser in Südamerika wachsenden Pflanze enthalten:

Wasser . . . . .	7,2 Proc.
Fettes Oel . . . . .	37,5 „
Glucose, Cellulose, Stärke . . . .	} 55,3 „
Albumin, Casein, Asche . . . . .	

Das fette Oel ist in seiner Zusammensetzung dem *Ricinusöl* sehr ähnlich. Aus der Fruchtschale läßt sich ein Farbstoff gewinnen, welcher Seide grau färbt. *Ld.*

Balland. Sur la préexistence du gluten dans le blé<sup>4)</sup>. — Kjeldahl<sup>5)</sup> hatte bei der Behandlung von Mehl mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Klebermengen erhalten und daraus den Schlufs gezogen, daß bei der Kleberbildung Fermentwirkung stattfindet. Balland hat die Versuche von Kjeldahl wiederholt und sowohl bei niederen, als bei höheren Temperaturen näherungsweise gleiche Klebermengen erhalten. Aus Mehl, das mit Schwefeldioxyd behandelt wurde, erhält man nur dann Kleber, wenn man Salzwasser oder frischen gut gewaschenen Kleber und die nöthige Menge gewöhnlichen Wassers verwendet. Aus diesen Versuchen schließt Balland, daß der *Kleber* im Getreide präexistirt. *Ld.*

<sup>1)</sup> Pringsh. Jahrb. 1893. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 429—432. —

<sup>3)</sup> Monit. scientif. [4] 7, 447—449. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 116, 202—204. —

<sup>5)</sup> Meddelelser Carlsb. Labor. 1, 121—186.

E. Fleurent. Recherches sur la constitution des matières albuminoides extraites de l'organisme végétal <sup>1)</sup>. — Gluten, Glutencasein, Glutenfibrin, Legumin und Pflanzeneiweiss wurden nach der Methode von Schützenberger mit Barytwasser gespalten; die dabei abgeschiedenen Mengen von Ammoniak einerseits, von Kohlensäure und Oxalsäure andererseits standen in einem anderen Verhältniss, als dies bei der Zerlegung thierischer Eiweisskörper der Fall ist. Daraus wird der Schluss gezogen, dass die *Constitution* der *pflanzlichen Eiweissstoffe* eine andere ist, als die der thierischen.

Ld.

Thomas B. Osborne and Clark G. Voorhees. The proteids of the wheat kernel <sup>2)</sup>. — Die umfassende Untersuchung über die *Proteide des Weizenkorns* ergab folgende Resultate: In dem Weizen sind enthalten: 1. Ein *Globulin*, zu den Pflanzenvitellinen gehörig. 2. Ein *Albumin*, welches bei 52° coagulirt und durch Sättigen seiner Lösung mit Kochsalz oder Bittersalz gefällt wird. 3. Eine *Proteose*, welche durch Sättigen der Lösung mit Kochsalz gefällt wird. 4. *Gliadin*, früher im unreinen Zustande auch unter dem Namen Glutenfibrin, Pflanzenleim beschrieben. 5. *Glutenin*, ein in Wasser, Salzlösung, sowie verdünntem Alkohol löslicher Eiweisskörper; derselbe löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien und wird durch Neutralisiren gefällt. Weizengluten ist aus Gliadin und Glutenin zusammengesetzt, beide sind zu seiner Bildung erforderlich, doch findet bei derselben eine Fermentwirkung nicht statt.

Ld.

O. Loew und Th. Bokorny. Die Chemie der Proteosomen <sup>3)</sup>. — Die durch Coffein und Antipyrin in lebenden Pflanzenzellen hervorgerufenen kugeligen Ausscheidungen, *Proteosomen* genannt, sind leicht veränderlich und haben viele Eigenschaften mit den Eiweisskörpern gemein; sie wurden als *actives Eiweiss*, ihr Veränderungsproduct als *passives Eiweiss* bezeichnet. Die Befähigung zur Proteosomenbildung ist im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet. Was die Lage der Ausscheidungen betrifft, so bilden sie sich bei Spyrogyren und anderen Objecten sowohl im Cytoplasma, als im Zellsafte, bei anderen nur im Cytoplasma oder nur im Zellsafte. Die Eiweissnatur der Proteosomen kann nicht wohl bestritten werden, wenn man auch zugeben muss, dass mancherlei andere Stoffe des Zellsaftes in denselben eingeschlossen werden können. Verdünnte Säuren machen die Proteosomen rasch im Wasser

<sup>1)</sup> Compt. rend. 117, 790—793. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. J. 15, 392—471. —

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 215—216.

unlöslich; im Verhalten gegen siedendes Wasser, sowie gegen Alkohol zeigt sich Analogie mit den Eiweißstoffen. Mäfsig concentrirte Natronlauge löst die Proteosomen, verdünntes Ammoniak wandelt sie in feste Kugeln um, die durch Druck zerbrechen; die so veränderte Substanz wird durch 10proc. Salzsäure erst nach längerer Digestion bei 80° gelöst. Durch dieses Verhalten gegen Ammoniak ist der Eiweißstoff der Proteosomen vom gewöhnlichen Eiweiß scharf unterschieden. Ganz verschieden von dem mit Ammoniak erhaltenen Producte sind die nach dem Absterben der Zellen spontan veränderten Proteosomen; sie werden zuerst trübe, allmählich aber unter bedeutender Contraction wieder durchscheinend. Bei diesem Absterben der Proteosomen wird zuerst die äufserste Schicht ergriffen und in eine feste Haut verwandelt. Die veränderten Proteosomen zeigen alle Eigenschaften der gewöhnlichen geronnenen Eiweißstoffe. Wenn das active Protein des Zellsaftes zur Bildung des lebenden Protoplasmas in naher Beziehung steht, so muß es durch Förderung des Wachstums bei gleichbleibender oder veränderter Eiweißbildung bald verbraucht werden, andererseits muß sich Speicherung nachweisen lassen, wenn die Eiweißbildung mehr begünstigt wird, als die Wachsthumsvorgänge. Beides wird bei Spyrogyren durch nitratfreie und nitrathaltige Nährlösungen erreicht, in einem Falle treten nur leise Andeutungen von Proteosomenbildung auf, im anderen Falle enorme Ausscheidungen von Proteosomen. *Ld.*

Ed. v. Raumer. Ueber den Gehalt reiner Pfeffersorten und Pfefferschalen an Cellulose (Holzfaser) und Stärke, sowie an wasserlöslichen Aschenbestandtheilen (Alkalien) und Phosphorsäure<sup>1)</sup>. — Es wurde in *schwarzem Pfeffer*, in *Pfefferschalen* und in geschältem *weißem Pfeffer* bestimmt: der Gehalt an Asche, ihres in Wasser löslichen und unlöslichen Antheils, ihres in Salzsäure löslichen und unlöslichen Antheils, der Alkalien, der in Wasser löslichen und der in Salzsäure löslichen Phosphorsäure, der Gehalt an Cellulose und Stärke. Durch die Resultate dieser Untersuchungen sollte Material gewonnen werden für den Nachweis der jetzt häufig vorkommenden Beimischung von Pfefferschalen zum gemahlenen schwarzen Pfeffer. Die Wasserbestimmung giebt keine verlässlichen Werthe, da auch schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtige Oele verdampfen. Aschenbestimmung und Aschenanalyse geben keine Anhaltspunkte zur Constatirung von Pfefferschalen im schwarzen Pfeffer, ebenso die Bestimmung der

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 453—457.



Phosphorsäure und die Bestimmung von Cellulose und Stärke. Die äußeren Fruchthautschichten des Pfeffers, welche als Schalen zum schwarzen Pfeffer gemischt werden, enthalten hauptsächlich die ölführenden Zellen, der innere Fruchtkörper ist mehr stärkehaltig, weniger ölhaltig, die Schalen dürften daher mehr alkoholisches Extract liefern, als der ganze Pfeffer. *Ld.*

E. Brooke. An examination of *Piper Ribesioides* <sup>1)</sup>. — Eine Probe von falschen Cubeben, die von *Piper ribesioides* herstammten, ergab bei der chemischen Untersuchung:

Petrolätherextract . . . .	19,85 Proc.
Aetherextract . . . . .	3,08 „
Alkoholextract . . . . .	1,48 „
Wasserextract . . . . .	7,64 „

Der Petrolätherextract bestand aus 6,28 Proc. ätherischen Oeles und 13,57 Proc. Fett. Der Aetherextract enthielt ein neutrales und ein saures Harz. Im Wasserextract war weder ein Glycosid, noch Zucker vorhanden. *Ld.*

Th. Arnst und F. Hart. Zusammensetzung einiger Gewürze <sup>2)</sup>. — Folgende Gewürze und deren Surrogate wurden einer vollständigen Analyse unterzogen: *Süßholz, Illicium anisatum, Illicium religiosum, Macis, Ingwer, Zithwer, Curcuma, Cardamomen, Galgant, Coriander, Anis, Kümmel, Fenchel, Safran, Flores calendulae, Saflor, Capern, Caltha palustris, Spartium scoparium*. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. *Ld.*

H. Kunz-Krause. Beiträge zur Kenntniss der *Ilex paraguayensis* (Maté) und ihrer chemischen Bestandtheile <sup>3)</sup>. — Die Resultate der Untersuchung werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. *Maté* enthält neben den schon früher isolirten Bestandtheilen: gebundenes *Cholin*, einen reducirenden, aber nicht drehenden Zucker als Zersetzungsproduct der Gerbsäure, viel wasserlösliche Kalium- und Magnesiumsalze. 2. *Maté* ist frei von *Illoxanthin*. 3. Die im *Maté* enthaltene Gerbsäure ist identisch mit *Kaffeegerbsäure*. 4. Die als Spaltungsproduct der Gerbsäure gewonnene *Dioxyzimmtsäure* bildet mit zweiwerthigen Metallen neutrale, ein- und zweibasische Salze und liefert bei gemäßigter Oxydation neben Brenzcatechin Oxalsäure und Blausäure. 5. Dieselbe zeigt ein den übrigen aromatischen Oxyssäuren analoges Verhalten, indem sie bei 200° ihre Carboxylgruppe als CO<sub>2</sub> abspaltet, wobei *m-p-Dioxystyrol* entsteht. 6. Letzteres stimmt in

<sup>1)</sup> Pharm. J. 52, 734—735. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, Ref. 613—137. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 231, 613—640.

seinen Eigenschaften und Reactionen mit seinem Monomethyläther, dem *Hesperetol*, überein. *Ld.*

R. Kobert. Ueber die wirksamen Bestandtheile im *Rhizoma filicis maris*<sup>1)</sup>. — Die Angaben von Poulsson<sup>2)</sup> über das wirksame Princip der *Filixwurzel* werden kritisirt, dasselbe ist nicht die *Filixsäure* einzig und allein, sondern die Wirkung wird auch durch das ätherische Oel mit bedingt. Die Bandwürmer werden durch ätherisches Filixöl in der Verdünnung 1:1500 in drei bis sechs Stunden abgetödtet. Auch für andere niedere Thiere ist das Filixöl giftig, während gesunde Menschen Dosen von 0,75 bis 1,6 g innerlich vertrugen, ohne zu erkranken. Askariden und Taenien, welche in Nährlösungen gebracht wurden, die 1 pro Mille amorphe Filixsäure suspendirt enthielten, wurden binnen 24 Stunden davon nicht getödtet. Das *Pannaextract* aus *Aspidium athamanticum* enthält ätherisches und fettes Filixöl, aber keine Spur von Filixsäure, nichtsdestoweniger wirkt es gerade so wie Filixextract. Man sollte Filixextracte von verschiedener Provenienz auf ihren Gehalt an amorpher Filixsäure, an fettem und ätherischem Oel untersuchen, um ein Urtheil zu gewinnen, ob die brauchbaren Extracte sich von den unbrauchbaren nur durch einen Mehrgehalt an ätherischem Oel unterscheiden. *Ld.*

E. E. Ewell and H. W. Wiley. Some products of Cassava<sup>3)</sup>. — Die Analyse der in Florida wachsenden Pflanze „Cassava“ (botan. Name *Jatropha manihot*) ergab:

	geschälte Wurzel	Wurzelrinde
Feuchtigkeit . . . .	61,30 Proc.	61,30 Proc.
Aetherextract . . . .	0,17 „	0,66 „
Albuminoide . . . .	0,64 „	2,29 „
Stärke . . . . .	30,98 „	— „
Faser . . . . .	0,88 „	3,83 „
Asche . . . . .	0,51 „	2,02 „
Nicht bestimmt . . .	5,52 „	29,90 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.

In die Stärke ist eine beträchtliche Menge Rohrzucker einbezogen. Die Asche ist reich an Kalium und Phosphorsäure. Bemerkenswerth ist ein nicht unbeträchtlicher Gehalt der Pflanze an Blausäure; es ist daher nöthig, die Pflanze vorher zu erhitzen, wenn sie als Futter verwendet werden soll. Aus der Cassava wurden

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 269. — <sup>2)</sup> Dasselbst 64, II, 673. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. J. 15, 285—289.

bereitet: Tapioca, Rohrzucker, Traubenzucker, Alkohol. Die Pflanze ist jedenfalls wegen ihres hohen Gehaltes an Kohlehydraten von großer ökonomischer Bedeutung. *Ld.*

J. J. Arnaudon. De l'Algarobille (*Caesalpinia melanocarpa* de l'Amérique méridionale. Etude du tannin et des autres principes immédiats qu'elle contient<sup>1)</sup>). — Unter dem Namen *Algarobille* oder *Algaroville* kommen die Früchte verschiedener Pflanzen in den Handel, doch gebührt der Name der Frucht von *Caesalpinia melanocarpa*. Die Frucht enthält eine Gerbsäure, die *Algarobogerbsäure*, ein besonderes Gummiharz, einen gelben Farbstoff und ein Gemenge von Zuckerarten; sie kann zum Färben und in der Gerberei verwendet werden. *Ld.*

Flaminio Bracci. Sull'uso migliore delle bucciette d'oliva esaurite col solfuro di carbonio<sup>2)</sup>). — Bracci hat die mit Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Pressrückstände der Olive analysirt und in denselben einen beträchtlichen Gehalt an Eiweißkörpern, Kohlehydraten und werthvollen Aschenbestandtheilen nachgewiesen, weshalb er empfiehlt, diese Pressrückstände als Viehfutter, eventuell zum Düngen zu verwenden. *Ld.*

Domenico Martelli. Sopra la composizione chimica della cenere delle sanse lavate e di quelle esaurite col solfuro di carbonio<sup>3)</sup>). — Untersuchungen der *Asche* von *ausgepressten Oliven* haben ergeben, daß diese wohl eine variable Zusammensetzung zeigt, aber wegen ihres Gehaltes an Kaliumverbindungen und Phosphorsäure ein werthvolles Düngematerial repräsentirt. *Ld.*

H. Kremla. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung reiner Fruchtsäfte<sup>4)</sup>). — Es werden die reinen *Fruchtsäfte*, wie sie ohne jeglichen Zusatz aus zerquetschten Obstfrüchten gewonnen werden, untersucht, und zwar wurden bestimmt: Extractgehalt, Säuregehalt, Gehalt an reducirendem Zucker, Aschengehalt, speciell noch Gehalt an Kalium, Calcium, Magnesium und Phosphorsäure, endlich der Stickstoffgehalt. Als Untersuchungsobjecte dienten: *Kirschsaft*, *Johannisbeersaft* und *Preisselbeersaft*. *Ld.*

J. König und E. Haselhoff. Fortschritte auf dem Gebiete der Agriculturchemie<sup>5)</sup>). — In diesem Aufsätze werden die Resultate verschiedener einschlägiger Untersuchungen besprochen, und zwar über Phosphorsäuredüngung, über Aufnahme des Ammoniak-

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, 107–108. — <sup>2)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 24, 236–244. — <sup>3)</sup> Dasselbst 25, 60–65. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Nahrungsm. 7, 365–370. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 17, 1087–1089.

stickstoffs durch die Pflanze, über die Wirksamkeit des Chilisalpeters, über die Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs, über die Gründüngung, über Düngung mit Steinmehl, über Kalidüngung, über Bekämpfung der Nematoden, über Bekämpfung der Kartoffelkrankheit, über den Einfluss des Saatgutes auf Qualität und Quantität der Ernte, endlich über Fütterung mit verschiedenen Futtermitteln in Rücksicht auf die Produktionsfähigkeit der landwirtschaftlichen Viehhaltung. *Ld.*

Recent advances in agriculturalchemistry<sup>1)</sup>. — Es werden die Vorschläge von G. Ville besprochen, denen zu Folge die Landwirthe den Stalldünger durch Kunstdünger ersetzen sollen, weil man diesen beliebig zusammensetzen und daher den angebauten Pflanzen anpassen kann; ferner wird empfohlen, durch den Anbau von Leguminosen, welche den Stickstoff der atmosphärischen Luft assimiliren, den Boden für den Anbau anderer Pflanzen vorzubereiten. *Ld.*

S. Jentys. Der Einfluss der Kohlensäure der Bodenluft auf die Pflanzen<sup>2)</sup>. — Die Versuche des Verfassers ergaben, daß eine Anreicherung der Bodenluft an Kohlensäure nicht so schädlich ist, wie Böhm annimmt, der, sobald die Bodenatmosphäre 2 bis 5 Proc. CO<sub>2</sub> enthielt, einen bedeutenden Rückgang beobachtete. Von 5 Proc. an aufwärts konnte Verfasser, namentlich bei Bohne, Roggen und Lupine, nachtheilige Einflüsse der Kohlensäure constatiren, während Weizen, selbst bei 12 Proc. CO<sub>2</sub> in der Bodenluft, keinen Schaden leidet. *Tr.*

A. W. Bauer. Rosenboden<sup>3)</sup>. — Da eine Rosencultur bei Portitz, in der Nähe von Leipzig, viel eingegangene Setzlinge aufwies, untersuchte Verfasser den Boden und glaubt als Ursache für das Eingehen der jungen Rosen die sandige Beschaffenheit des Bodens und den Mangel an Magnesia im Boden annehmen zu müssen. *Tr.*

## Thierchemie.

Carl Th. Mörner. Untersuchung der Proteinsubstanzen in den lichtbrechenden Medien des Auges. I<sup>4)</sup>. II<sup>5)</sup>. III<sup>6)</sup>. — Als Arbeitsmaterial wurden mehr als 2000 Stück Augen vom Rind-

<sup>1)</sup> Chem. News 68, 228—229 u. 240. — <sup>2)</sup> Biederm. Centr. 22, 706; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 878. — <sup>3)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 479; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 878. — <sup>4)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 61—106. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 213—232. — <sup>6)</sup> Dasselbst, S. 233—256.

vieh angewendet. *Die Krystalllinse.* Die ersten Versuche mit Krystalllinse ergaben, daß ca. 48 Proc. derselben in Wasser und Kochsalzlösung unlöslich sind. Um die Vertheilung der unlöslichen Substanz im Linsenkörper zu studiren, wurden 20 Linsen, die 48 g wogen, in drei Partien zerlegt: 1. die äußersten Schichten (19 g); 2. die mittleren Schichten (12 g); 3. die innersten Schichten, d. h. die eigentlichen Kerne (17 g). Es hat sich ergeben, daß der unlösliche Theil in den äußeren Schichten — 21,1 Proc., in den mittleren — 47,8 Proc. und in den inneren — 64,5 Proc. des Totaleiweisses beträgt. Es folgt daraus, daß der Gehalt an unlöslicher Substanz von außen nach innen zunimmt. Die unlösliche Substanz, von Mörner *Albumoid* genannt, wurde auf folgende Weise erhalten. Frische Linsen wurden mit ein Viertel gesättigter Kochsalzlösung wiederholt geschüttelt, wodurch der größte Theil der Linsenfasern aufgeschlämmt und das lösliche Eiweiß entfernt wurde. Die ungelösten Fasern wurden ausgewaschen und getrocknet. Das Albumoid gab die gewöhnlichen Eiweißreactionen, spaltete mit Salzsäure keinen reducirenden Körper ab, löste sich in verdünnten Mineralsäuren und fixen Alkalien auf. Ihre saure Lösung wurde vom weiteren Ueberschuß Säure, ebenso von Ferrocyankalium oder Kochsalz gefällt. Bei der Neutralisation der sauren oder alkalischen Lösung wurde diese Substanz gefällt. Sie spaltet mit Pepsin kein Nuclein ab. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe: 16,61 Proc. N, 0,77 Proc. S, 0,05 Proc. P. Der gefundene Phosphor gehört wahrscheinlich der Asche an. Durch das Lösen in einer 0,1 proc. Kalilauge verwandelt sich das Albumoid in einen albuminatähnlichen Körper. Die beim Neutralisiren dieser Lösung ausgefallte Substanz löst sich nur in verdünnten Mineralsäuren und fixen Alkalien, ebenso in Essigsäure und Ammoniak auf. Sie coagulirt bei circa 45°.  $\alpha_{[D]} = -51,6^\circ$  (durchschn.). Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe: 16,62 Proc. N, 0,79 Proc. S, 53,12 Proc. C, 6,8 Proc. H. Die löslichen Eiweißstoffe der Krystalllinse bestehen aus einer sehr kleinen Menge Albumin und aus zwei Globulinen, welche von Mörner  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Krystallin* genannt werden. Das  $\alpha$ -Krystallin wird auf folgende Weise erhalten. Ein filtrirter Wasserextract der Linse wird mit verdünnter Essigsäure (0,02 bis 0,04 Proc. der Mischung) gefällt und zwei- bis dreimal in 0,01-procentigem Ammoniak gelöst und mit Essigsäure gefällt. Die Coagulationstemperatur der neutralen Lösung war circa 72°.  $\alpha_{[D]} = +46,9^\circ$  (aus einer Bestimmung). Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe: 16,68 Proc. N, 0,56 Proc. S, 52,83 Proc. C,

6,94 Proc. H. Das  $\alpha$ -Krystallin, welches ein typisches Globulin darstellt, wird doch durch Kochsalz nicht gefällt; es ist mit Paraglobulin nicht identisch, sondern dem Vitellin verwandt. Das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Krystallin sind nicht gleichmäÙig in ganzer Linse enthalten. Der Gehalt an  $\alpha$ -Krystallin nimmt in der Linse von auÙen nach innen ab, der Gehalt an  $\beta$ -Krystallin nimmt dagegen von auÙen nach innen zu. Das  $\beta$ -Krystallin wird aus dem Wasser-extracte des inneren vierten oder fünften Theils der Linse gewonnen. Das Filtrat wird vorsichtig mit verdünnter Essigsäure gefällt, die filtrirte Lösung mit Magnesiumsulfat ausgefällt und der Niederschlag durch Dialyse gereinigt. Die so erhaltene Lösung des  $\beta$ -Krystallins wird mit Natriumchlorid nicht gefällt, dagegen wohl mit Natrium- oder Magnesiumsulfat bei 30°, oder mit 1½ Vol. Ammoniumsulfat. Bei Verdünnen mit Wasser entsteht keine Fällung. In dieser Beziehung ähnelt das  $\beta$ -Krystallin dem  $\alpha$ -Krystallin. Es coagulirt bei circa 63°.  $\alpha_{D1} = 43,2^\circ$ . Es enthält 17,04 Proc. N und 1,27 Proc. S. Bei der Analyse der wasserfreien Linse wurden 16,62 Proc. N und 0,91 Proc. S erhalten. Das lösliche Eiweiß der Linse besteht ungefähr aus 37 Proc.  $\alpha$ -Krystallin, 62 Proc.  $\beta$ -Krystallin und 1 Proc. Albumin. Das Total-eiweiß der Linse besteht aus 48 Proc. unlöslichem Albumoid, 32 Proc.  $\beta$ -Krystallin, 19,5 Proc.  $\alpha$ -Krystallin und 0,5 Proc. Albumin. Die Menge der verschiedenen Proteinstoffe in der frischen Linse beträgt 17 Proc. Albumoid, 11 Proc.  $\beta$ -Krystallin, 6,8 Proc.  $\alpha$ -Krystallin und 0,2 Proc. Albumin. Die ganze Linse vom jungen Kalbe, die viel weicher als diejenige des erwachsenen Thieres ist, enthält 17,6 Proc. von Albumoid (auf Trockensubstanz gerechnet), wodurch ihre weiche Consistenz erklärlich ist. — *Die Hornhaut.* Die Grundsubstanz der Hornhaut enthält eine mucinartige Substanz, das *Corneamucoid*, und ein Collagen. Das Corneamucoid wurde aus der Grundsubstanz der Hornhaut mit 0,02 proc. Alkalilösungen extrahirt, mit Essigsäure gefällt, wieder in Alkali gelöst und mit Essigsäure gefällt. Diese Substanz spaltet bei Erwärmen mit Salzsäure eine reducirende Substanz ab. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe: 12,79 Proc. N, 2,07 Proc. S, 50,16 Proc. C, 6,97 Proc. H, 28,01 Proc. O. Das *Collagen* der Grundsubstanz bildet die aufgequollene Masse, die nach Auslaugen der Grundsubstanz mit Alkali geblieben ist. Diese Gallerte wird mit Wasser ausgewaschen und dann mit Wasser auf 105 bis 110° erwärmt, wobei sie sich löst und eine Glutininlösung liefert. Das Hornhautglutin enthält 16,95 Proc. N und 0,30 Proc. S. Die Grundsubstanz der Hornhaut enthält 16,21 Proc. N und 0,63 Proc. S,

sie besteht in vier Fünfteln aus Collagen und in einem Fünftel aus Corneamucoid. Das Collagen bildet das Netzwerk der Fibrillen und eine concentrirte Lösung von Corneamucoid tränkt dieses Netzwerk durch. — Da die *Sehnenhaut* mit der Hornhaut-Grundsubstanz anatomisch verwandt ist, so war es zweckmässig, die Zusammensetzung der ersteren zu erforschen. Sie besteht aus einem Collagen, welches das Scleraglutin mit 17,22 Proc. N-Gehalt liefert und dem Corneaglutin sehr nahe steht, und aus einer Mucoidsubstanz, die vom Corneamucoid keine Abweichungen zeigt. Das Collagen macht sieben Achtel der ganzen Sehnenhaut aus. — Aus dem *Epithellager der Hornhaut* wurde ein Globulin in reichlicher Menge isolirt, welches 15,58 Proc. N enthält und mit Paraglobulin identisch zu sein scheint. Den zweiten Bestandtheil des Epithellagers bildet eine geringe Menge von einer anderen globulinartigen, dem Myosin ähnlichen Substanz. — *Die Glasmembranen der lichtbrechenden Medien.* Die Descemet'sche Haut und die Linsenkapsel sind von Substanzen gebildet, die in ihren Eigenschaften übereinstimmen. Die Membranen wurden mit 0,1 proc. Kalilauge extrahirt, wobei eine kleine Menge eines Albumins in die Lösung ging; dann wurden sie mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet. Die erhaltene Substanz wurde von Mörner „*thierisches Membranin*“ genannt. Das Membranin ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, Salzlösungen, Alkalien und Säuren unlöslich, beim Kochen löst es sich dagegen auf. Die stärkeren Säuren und Alkalien, sowie Pepsin und Trypsin lösen das Membranin. Nach Kochen mit Salzsäure spaltet es eine Substanz ab, die Fehling'sche Lösung reducirt. Das Membranin giebt Reactionen von Millon und Adamkiewicz. Die Lösung des Membranins enthält weder mucin- noch albuminatähnliche Substanzen. Das Membranin der Descemet'schen Haut enthält: 14,77 Proc. N und 0,90 Proc. S. Das Membranin der Linsenkapsel enthält: 14,10 Proc. N und 0,83 Proc. S. Das Membranin der Descemet'schen Haut unterscheidet sich von demjenigen der Linsenkapsel dadurch, daß es in den Reagentien wenig löslich ist. Diese Substanzen nehmen unter den Proteinstoffen eine Stellung zwischen dem Elastin und Mucin ein. — *Der Glaskörper.* Beim Zerschneiden des Glaskörpers fließt eine klare Flüssigkeit aus. Sie wurde durch Filtriren von den Häuten des Glaskörpers getrennt. Die Glasflüssigkeit enthält eine Mucinsubstanz, das *Hyalomucoid*, welches 12,27 Proc. N und 1,19 Proc. S enthält. Sein Gehalt in der Glasflüssigkeit steigt nicht über 0,1 Proc. Außerdem ist in derselben noch circa

0,1 Proc. Eiweiß enthalten<sup>1)</sup>. Das Material zur Untersuchung der inneren und äußeren Haut des Glaskörpers wurde durch Filtration von 2 Liter zerschnittener Glaskörper erhalten. Die auf dem Filter gesammelten Häutchen wurden successiv mit Wasser, mit 0,01 proc. Kalilauge, 0,02 proc. Essigsäure und Wasser gewaschen und bei 105 bis 108° in Wasser gelöst. Diese Lösung verhielt sich wie ein typisches Glutin. Demnach bestehen die Häute des Glaskörpers aus Collagen. — *Das Kammerwasser.* Die Untersuchung von Proteinstoffen der Kammerwasser hat Mörner nicht vorgenommen. Nach Angaben von Cahn<sup>2)</sup> soll der geringe Gehalt des Kammerwassers an Eiweißstoffen aus Serumalbumin und aus Serumglobulin bestehen. Ueber das Vorkommen von Mucinsubstanzen ist nichts angegeben worden. Die Glasflüssigkeit und das Kammerwasser sind die an Proteinstoffen ärmsten von allen normalen Gewebeflüssigkeiten des Körpers. *Wr.*

Gumlich. Ueber die Aufnahme der Nucleine in dem thierischen Organismus<sup>3)</sup>. — Durch Versuche am Hunde wurde bewiesen, daß der Nucleinsäurephosphor nach der Verfütterung der Nucleinsäure assimiliert wird. Da die Nucleinsäure als solche gelöst im Chymus nachzuweisen ist, so nimmt Gumlich an, daß die beobachtete Vermehrung der Phosphorausscheidung nicht auf die Resorption von der aus zersetzter Nucleinsäure hervorgehenden Phosphorsäure, sondern von der Nucleinsäure selbst zurückzuführen ist. *Wr.*

Yoshito Inoko. Ueber die Verbreitung der Nucleinbasen in den thierischen Organen<sup>4)</sup>. — Die Nucleinbasen lassen sich in Xanthinbasen (Xanthin, Guanin) und Sarkinbasen (Hypoxanthin, Adenin) trennen. Zur Lösung der Frage, ob in dem gleichen Gebilde, den Spermatozoen, verschiedener Thiere die gleichen quantitativen Verhältnisse bezüglich dieser Basen vorhanden sind, wurden Spermatozoen des Stieres, des Lachses und des Ebers analysirt. Die Trennung von Adenin und Hypoxanthin vom Guanin erfolgte durch Ammoniak, die Trennung des Adenins vom Hypoxanthin durch Pikrinsäure. Das Hypoxanthin wurde als Hypoxanthinsilberpikrat bestimmt. Die Resultate der Analysen sind aus umstehender Tabelle ersichtlich. — In den Leukocyten der Thymusdrüse wurden keine Xanthinbasen, sondern nur reichliche Mengen von Sarkinbasen, besonders von Adenin, gefunden.

<sup>1)</sup> Portes. Journ. de l'anatomie et de la physiol. 16, 233. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 5, 213. — <sup>3)</sup> Dasselbst 18, 508—512. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 540—544.



Untersuchtes Organ	Procente, bezogen auf das trockene Organ				Verhältniß der Sarkin- basen zu den Xanthin- basen. Letztere = 1	Verhältniß der Imidbasen (Ade- nin und Guanin) zu d. sauerstoff- reicheren Basen (Hypoxanthin und Xanthin). Letzteres = 1
	Xanthin	Guanin	Hypo- xanthin	Adenin		
Sperma des Stieres	0,3521	0,2479	0,2066	0,1265	0,55 : 1	0,67 : 1
Nucleinsäuren aus Stierhoden . . .	6,0390	—	1,9624	0,7359	0,45 : 1	0,09 : 1
Sperma des Ebers	2,0574	0,1867	0,6352	1,1806	0,89 : 1	0,51 : 1
Sperma d. Lachses I. . . . .	2,9236	0,1270	0,6636	1,6361	0,77 : 1	0,50 : 1
Sperma d. Lachses II. . . . .	3,9137	0,1935	1,2085	2,3955	0,88 : 1	0,50 : 1
Pankreas . . . . .	0,7397	—	0,1538	0,0420	0,27 : 1	(0,05 : 1)

Wr.

W. D. Halliburton. Die Eiweißkörper der Nieren- und Leberzellen<sup>1)</sup>. — Aus den Nieren von Katzen hat Verfasser zwei Körper isolirt, deren Gerinnungstemperatur bei 52° bzw. bei 63° liegt. Der erstgenannte Körper ist phosphorfrei und durch Sättigung seiner Lösung mit Kochsalz fällbar, also ein Globulin; der zweite Körper ist durch schwache Essigsäure fällbar, giebt durch Pepsinverdauung Nuclein, ist phosphorhaltig, daher als Nucleoalbumin anzusehen. Er ist der Hauptbestandtheil der Nierenzellen. Pepton, Propepton, Myosin, Mucin, Fibrinferment und Zellenglobulin fehlen in den Nierenzellen. In der Lebersubstanz fand Verfasser vier Eiweißkörper: ein Albumin, das nur in Spuren auftritt; zwei Globuline, von denen das eine bei 45 bis 50°, das andere bei 68 bis 70° gerinnt, und Nucleoalbumin, das den Rest bildet. Dieses Nucleoalbumin enthält mehr Phosphor als das der Niere. Auch in den Leberzellen sind Pepton, Propepton, Pepsin, Myosin, Mucin und Fibrinferment abwesend.

Tr.

Leon Lilienfeld. Zur Chemie der Leukocyten<sup>2)</sup>. — Die aus dem Schlachthause erhaltenen Lymphdrüsen und Thymusdrüsen vom Kalbe wurden gereinigt, fein zerschnitten, in die Colirtücher eingewickelt, geschlagen, gepresst und der abfließende Saft wurde centrifugirt. Der Bodensatz bestand aus Lymphocyten. Im Wasserextracte derselben lassen sich zwei Eiweißstoffe nach-

<sup>1)</sup> Centr. f. Physiol. 7, 288—289; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 539. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 473—486.

weisen: ein coagulirender, bei 73 bis 75°, und einer bei 48°. Durch das Ausziehen der Leukocyten mit 10 proc. Kochsalzlösung und Fällen mit Wasser erhält man ein Nucleoproteid, welches dem Ichthulin<sup>1)</sup> sehr ähnlich ist. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe: C 53,46 Proc., H 7,64 Proc., N 15,57 Proc., P 0,433 Proc. Der beim Sieden mit 50 proc. Alkohol erhaltene Extract enthält ziemlich grofse Mengen vom Protagon, von Amido-valeriansäure, Inosit, Monokaliumphosphat u. a. In dem Wasser-extracte der Leukocyten fällt Essigsäure das Nucleohiston. Das gereinigte Präparat giebt Millon'sche, Xanthoproteinreaction und schwache Biuretreaction nach längerem Stehen. Es ist unlöslich in Essigsäure, dagegen löslich in Kochsalz- und Magnesium-sulfatlösungen. Es besitzt folgende elementare Zusammensetzung: C 48,46 Proc., H 7,0 Proc., N 16,86 Proc., P 3,025 Proc., S 0,701 Proc. Es zerfällt bei Säurezusatz in Histon und Leukomalein, welch letzteres in Eiweifs und Nucleinsäure zerfällt. Aus der Nucleinsäure wurden Nucleinbasen (Adenin und Hypoxanthin) abgespalten. Das Nuclein enthält 4,991 Proc. P. Die Nuclein-säure enthält 9,94 Proc. P. Das Leukocytenhiston ist dem in den Kernen der rothen Blutkörperchen der Gans von Kossel entdeckten Histon sehr ähnlich. Das Histon der Leukocyten besitzt basische Eigenschaften, es unterscheidet sich von dem aus den Vogelblutkörperchen erhaltenen dadurch, dafs es in der Hitze coagulirt. Die quantitative Analyse der Leukocyten ergab folgende Zahlen:

Trockensubstanz . . . . .	11,49 Proc.	
In der Trockensubstanz enthalten:		
Eiweifsstoffe . . . . .	1,76	"
Leukonuclein . . . . .	68,78	"
Histon . . . . .	8,67	"
Lecithin . . . . .	7,51	"
Fette . . . . .	4,02	"
Cholesterin . . . . .	4,40	"
Glycogen . . . . .	0,80	"
Silberverbindungen der Nucleinbasen .	15,17	"
Gesamtphosphorgehalt . . . . .	3,01	"
Gesamttickstoffgehalt . . . . .	15,03	"

Wr.

H. J. Hamburger. Der Einfluss von Säure und Alkali auf die Permeabilität der lebenden Blutkörperchen<sup>2)</sup>. — Alkali und Säure üben auf das lebende, im Körper befindliche Blut denselben

<sup>1)</sup> Walter, Zeitschr. physiol. Chem. 16, 335. — <sup>2)</sup> Du Bois-Reymond's Arch. 1893, Suppl. 153—156; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 284.

Einfluss aus, wie auf das defibrinirte. Nach den Beobachtungen des Verfassers muß man annehmen, daß die Blutkörperchen des defibrinirten Blutes lebensfähig sind und es viele Stunden bleiben. Rh.

L. A. Hallopeau. Analyse des Magensaftes<sup>1)</sup>. — Als Ergänzung zu einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> giebt Hallopeau eine Methode zur Bestimmung des bei der Fibrinverdauung entstehenden Syntonins und Fibrinpeptons im Magensaft an. Das Pepton wird in einer besonderen Portion nach Entfernung der anderen Proteinkörper bestimmt. 10 ccm Magensaft werden mit 2 ccm einer 10 proc. Natriumacetatlösung und einigen Tropfen einer 5 proc. Ferrichloridlösung versetzt, mit Soda neutralisirt, erhitzt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird mit gleichem Volum einer 10 proc. Mercurinitratlösung versetzt. Das Gewicht des erhaltenen Quecksilberpeptonats multiplicirt man mit 0,666, um das Gewicht des Peptons zu erhalten. Das Syntonin wird in einer anderen Portion des Magensaftes durch die Neutralisation mit Soda und durch das Wägen des entstandenen Niederschlages bestimmt. Wr.

F. Martius. Die quantitative Salzsäurebestimmung des Mageninhaltes<sup>3)</sup>. — Schon fünf Minuten nach der Nahrungsaufnahme ist die secernirte Salzsäure quantitativ nachweisbar. Sie allein bestimmt die Acidität. Die Salzsäure wird an die Proteinstoffe der Nahrung gebunden. Der Zeitpunkt, in dem die Salzsäure frei zu bleiben beginnt, hängt von der Menge der eingeführten Nahrungsproteinstoffe ab. Die Salzsäure wird als solche und zwar frei secernirt. Organische Säuren, insbesondere Milchsäure, treten in solchen Mengen, daß sie die Acidität nachweisbar bedingen, nur unter pathologischen Verhältnissen auf. Wr.

F. A. Hoffmann. Ueber Nachweis und Bestimmung der Salzsäure im Magensaft<sup>4)</sup>. — Nach Winter<sup>5)</sup> wird eine Probe des Magensaftes mit chlorefreier Sodalösung im Ueberschuß versetzt, verkohlt, die Kohle mit heißem Wasser erschöpft und die erhaltene Lösung zur Titrirung des Gesamtmchlors verwendet. Eine zweite Probe wird zur Trockne verdampft, durch eine Stunde bei 100° erhalten, dann mit Soda versetzt und im Uebrigen wie die erste Probe behandelt. Der Unterschied vom ersten und zweiten Resultat ergiebt die „freie“ Salzsäure. Eine dritte Probe

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [5] 27, 126. — <sup>2)</sup> Ref.: Chem. Centr. 64, I, 589. —

<sup>3)</sup> Verh. Congr. innere Medic. 1892; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 856. — <sup>4)</sup> Verh. des X. intern. med. Congr. [5] 2, 201; Ref.: Zeitschr. analyt. Chem. 32, 118—121. — <sup>5)</sup> Haysan et Winter, Du chimisme stomacal, S. 72. Paris 1891.

wird ohne Zusatz verascht. Sie ergibt die in anorganischer Form gebundene Salzsäure mit Ausschluss von Chlorammonium. Wird diese Zahl von der Gesamtmchlormenge abgezogen, so resultirt die physiologisch wirksame Salzsäure. — Werden nach Hoffmann zwei Kölbchen: eines mit Magensaft und Methylacetat, das andere mit einer bekannten Menge Salzsäure, der gleichen Menge Methylacetat und Wasser bis zur Gleichheit der Volume beschickt und beide einige Stunden in gleicher Wärme gehalten, so läßt sich aus der Säurezunahme der beiden Vergleichsproben ( $x$  und  $x_1$ ) der Säuregehalt des Magensaftes berechnen. Denn für die Magensaftprobe gilt:

$$CD = \frac{A}{A-x},$$

für die mit Salzsäure versetzte:

$$C_1 D = \frac{A}{A-x_1}.$$

$C$  und  $C_1$  sind Constanten,  $D$  die Zeit,  $A$  die Menge Essigsäure, die aus dem Methylacetat entstehen kann, und  $x$  bedeutet die in der Zeit  $D$  gebildete Menge Essigsäure. Ist  $A$ ,  $x$  und  $x_1$  durch Titrirung ermittelt, so ist, da  $D$  als in beiden Versuchen gleich ausfällt,  $C$  und  $C_1$  bestimmt und damit auch der Säuregehalt des Magensaftes, da sich dieser zu jenem der verwendeten Salzsäure wie  $C$  zu  $C_1$  verhält.  $Wr.$

Stan. Bondzynski. Ueber die Sjöqvist'sche Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft<sup>1)</sup>. — Um die beim Verbrennen des Magensaftes mit Baryumcarbonat vorkommenden Verluste an Chlor zu vermeiden, empfiehlt Bondzynski folgende Vorschrift zur Ausführung der Salzsäurebestimmung im Magensaft nach der Sjöqvist'schen Methode: 1 g reines Baryumcarbonat wird in einer Platinschale in Essigsäure gelöst, nach dem Eindampfen das Baryumacetat mit etwa 25 ccm filtrirten Magensaftes übergossen und die Lösung mit Baryumcarbonat versetzt; die Flüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand getrocknet und so lange geglüht, bis die schwarze, kohlige Masse graulich wird. In der Asche wird Chlor titrimetrisch oder gewichtsanalytisch bestimmt.  $Wr.$

Ch. Contejean. Physiologie des Magens<sup>2)</sup>. — Es wird eine neue Methode zur qualitativen Bestimmung der freien oder schwach gebundenen Salzsäure im Magensaft mit Hilfe der Kobaltsalze angegeben. Die Magenflüssigkeit wird mit Kobalthydrocarbonat

<sup>1)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 32, 296—302. — <sup>2)</sup> Ref. nach Chem. Centr. 64, I, 792—793.

übersättigt, durchgeschüttelt, einige Stunden stehen gelassen, filtrirt und im Vacuum abgedampft. Der Rückstand liefert, mit absolutem Alkohol extrahirt, eine rosaroth Flüsſigkeit, die sich in der Hitze bläut, um beim Erkalten die frühere Rosafärbung wieder anzunehmen. Kobaltlactat ist in absolutem Alkohol unlöslich. Der Magensaft der Batrachier enthält Salzsäure, beim Hunde findet sich neben viel Salzsäure immer etwas Milchsäure. — Im Oesophagus und im Magen des Frosches wurde die Abwesenheit von diastatischem und von Labenzym nachgewiesen. Nach Unterbindung des Truncus coeliacus beim Frosch wird alkalischer Magensaft abgesondert. Beim Froschweibchen wird während des Winters wegen der Verringerung der Magencirculation zu Gunsten des vergrößerten Eierstockes alkalischer Magensaft abgesondert. Nach Verringerung der Blutspeisung des Magens wird alkalischer oder wenig saurer Magensaft beim Hunde abgesondert. Wr.

C. von Noorden. Bemerkungen über den Werth der Salzsäurebestimmungen im Mageninhalt<sup>1)</sup>. — Die sog. Farbstoffreactionen, insbesondere diejenigen mit Phloroglucivanillin, Tropäolin, Methylviolett, genügen vollständig bei der Beurtheilung der Abnormitäten der Salzsäuresecretionen im Magen. Fallen die Proben schwach oder deutlich aus, so ist die Salzsäureproduction normal. Bei ungewöhnlich starkem Ausfall der Reactionen ist die Production von Salzsäure über die Norm gesteigert; fallen sie negativ aus, so ist zu wenig Salzsäure ausgeschieden. Um den Grad des Mangels an Salzsäure zu bestimmen, reichen die gewöhnlich gebrauchten quantitativen Methoden nicht aus, man soll in solchen Fällen nach den Angaben von v. Noorden und Honigmann eine bestimmte Quantität des Magensaftes so lange mit einer  $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure versetzen, bis eine deutliche Reaction mit Methylviolett eintritt. So viel Salzsäure, als man hierfür braucht, hätte der Magen auch liefern sollen. Wr.

C. A. Ewald. Ein Wort zu C. v. Noorden's vorstehenden Bemerkungen<sup>2)</sup>. — Noorden stellt den Werth der genauen quantitativen Bestimmungen der Salzsäure im Magensaft zu niedrig, weil nur auf diesem Wege entschieden werden kann, ob die Magenschleimhaut überhaupt noch Salzsäure secernirt. Wr.

Georg Kelling. Ueber Rhodan im Mageninhalt, zugleich ein Beitrag zum Uffelmann'schen Milchsäurereagens und zur Prüfung auf Fettsäuren<sup>3)</sup>. — Die Uffelmann'sche Milchsäure

<sup>1)</sup> Ref. nach Chem. Centr. 64, II, 393. — <sup>2)</sup> Daselbst. — <sup>3)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 397—408.

reaction im Magensaft wird durch die Phosphorsäure, Salzsäure, Fettsäuren, Alkohol, Traubenzucker, Kohlensäure, Rhodanwasserstoffsäure verdeckt. Wr.

Hermann Straufs. Ueber das Vorkommen von Ammoniak im Mageninhalt und die Beeinflussung der neueren Salzsäurebestimmungsmethoden durch dasselbe<sup>1)</sup>. — Als einzige Methode, die zur Bestimmung des Chlors im Magensaft nach Straufs dienen kann und durch Gegenwart von Chlorammonium nicht beeinflusst wird, ist diejenige von Leo: Verwandlung der freien und gebundenen Salzsäure durch  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaCl}_2$ , und Bestimmung der Acidität vor und nach der Behandlung mit  $\text{CaCO}_3$ . Für wissenschaftliche Zwecke empfiehlt Straufs die Salkowski'sche Modification des Sjöquist'schen Verfahrens: Glühen mit  $\text{BaCO}_3$  und Ermittlung des gebildeten Baryumchlorids. Wr.

Leo Liebermann. Ueber die chemischen Vorgänge bei der Harnsecretion<sup>2)</sup>. — Nach Liebermann enthalten die Nierenepithelzellen sauer reagirende Stoffe (Lecithalbumin), welche harnsaures Natron und zweibasisch phosphorsaures Natron zerlegen, was die Entstehung der sauer reagirenden und in den Harn übergehenden Salze bewirken soll. Wr.

Erich Harnack. Ueber die Zusammensetzung des menschlichen Schweißes und den relativen Salzgehalt der Körperflüssigkeiten<sup>3)</sup>. — Harnack untersuchte den Schweiß von einem Rheumatiker. Die mit I. bezeichnete Portion betrug 710 ccm und war innerhalb einer Stunde entleert; die mit II. bezeichnete betrug 598 ccm als Resultat 24 stündigen Schwitzens:

	I.	II.
Reaction . . . . .	neutral	neutral
Specifisches Gewicht . . . . .	1,0058	1,0053
Wasser und flüchtige Stoffe . .	990,9	991,55 pro Mille
feste Stoffe . . . . .	9,1	8,45 " "
und zwar: organ. Substanzen .	2,4	1,95 " "
anorganische Substanzen . . .	6,7	6,50 " "
darunter: $\text{NaCl}$ . . . . .	5,2	5,2 " "
Calciumphosphat . . . . .	0,2	0,3 " "
Magnesiumphosphat . . . . .	0,1	
Schwefelsäure . . . . .	0,6	0,5 " "
Kali . . . . .	0,5	0,4 " "
Harnstoff . . . . .	1,2	1,0 " "

<sup>1)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 30, 398; Ref. in Chem. Centr. 64, 379—380.

— <sup>2)</sup> Arch. Physiol. 54, 585; Ref. in Chemikerzeit. 17, 229. — <sup>3)</sup> F. M. 11, 91; Ref. in Chem. Centr. 65, I, 429—430.

Von den organischen Substanzen war etwa ein Viertel durch  $\text{AgNO}_3$  fällbar; Rhodanammmonium konnte in beiden Fällen bestimmt nachgewiesen werden, dagegen kein Eisen. Die anorganischen Salze gehen in die verdünntesten Körperflüssigkeiten in ziemlich derselben Quantität über, wie sie in der Blutflüssigkeit enthalten sind. Der relative Salzgehalt einer Körperflüssigkeit, d. h. das Verhältniß der Salzmenge zur Menge der festen Stoffe ist um so größer, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Der Schwefel ist die relativ salzreichste aller Körperflüssigkeiten und zugleich die verdünnteste. Wr.

Hugo Schulz. Der Schwefelgehalt menschlicher und thierischer Gewebe<sup>1)</sup>. — Verfasser theilt die Analysenresultate mit, die er bei der Untersuchung der Organe der Leiche eines 39 jährigen Mannes nach der Methode von Klason gefunden hat. Der procentische Schwefelgehalt, bezogen auf Trockensubstanz, war folgender:

Gehirn . . . . .	0,5720	Muskel . . . . .	0,8608
Testikel . . . . .	0,6122	Magen . . . . .	0,8812
Aorta . . . . .	0,6264	Leber . . . . .	0,9643
Milz . . . . .	0,7797	Blase . . . . .	0,9803
Herz . . . . .	0,7916	Jejunum . . . . .	1,0321

Im Muskelgewebe beträgt der Schwefelgehalt bei den verschiedenen Thieren:

Kuh . . . . .	0,8642	Hecht . . . . .	1,0820
Gans . . . . .	0,9212	Hummer . . . . .	1,0915
Damhirsch . . . . .	0,9272	Fuchs . . . . .	1,1125
Kalb . . . . .	0,9694	Hering . . . . .	1,2489
Katze . . . . .	1,0112	Möve . . . . .	1,2816
Schwein . . . . .	1,0477	Barsch . . . . .	1,3367

Verfasser theilt noch eine dritte Reihe von Analysen mit, die sich auf Gefäße menschlicher Leichen beziehen, die durch gewisse Krankheiten zu Grunde gegangen sind. Rh.

F. J. Herz. Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Chemie der Milch und ihrer Erzeugnisse<sup>2)</sup>. — Es sind die neuen Arbeiten auf dem Gebiete der Milch-, Rahm-, Butter- und Käsechemie in einer kurzen, gedrängten Form vom Verfasser zusammengefaßt und zum Theil kritisch beleuchtet. Wr.

A. Sartori. Schwefel in Kuhmilch<sup>3)</sup>. — In einer „Kindermilch“ wurde mit Aether extrahirbarer Schwefel gefunden. Wr.

<sup>1)</sup> Pflüger's Arch. 54, 555—573; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 656—657.  
— <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 1547—1551. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1070.

H. Jakobsthal. Die Fettbildung bei der Reifung des Käses<sup>1)</sup>. — Beim Reifen des Roquefortkäses erfolgt eine Zunahme der Fette. Man führt dieses Beispiel oft zum Beweise dafür an, daß Fett aus Eiweiß im Thierkörper entsteht. Verfasser stellt dem gegenüber fest, daß die Fettbildung bei der Reifung des Käses keinen charakteristischen Vorgang, sondern nur eine Begleiterscheinung darstellt, die mehr oder weniger auf die Lebensthätigkeit von Pilzzellen zurückzuführen ist. Da nun Pilzen in ungleich höherem Grade synthetische Fähigkeiten zukommen als thierischen Zellen, so hat man auch keine Berechtigung, den Vorgang bei der Reifung des Käses, für die Entstehung von Fett aus Eiweiß im thierischen Körper, als Beweis heranzuziehen.

*Mt.*

Albin Haberda und Leo Wachholz. Zur Lehre von der Diffusion der Gifte in menschlichen Leichen<sup>2)</sup>. — Die im Magen von Leichen enthaltenen Gifte diffundiren allmählich in andere Körpertheile. Die Schnelligkeit und Ausbreitung der Diffusion ist von der Löslichkeit der Gifte und von dem Füllungszustand des Magens abhängig und folgt theilweise auch den Gesetzen der Schwere. Wenn Gifte in anderen Organen als im Magen sich vorfinden, so ist das kein Beweis dafür, daß die Gifte noch in vitalem Zustande in den Magen eingeführt sind.

*Tr.*

---

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 218; Pflüger's Arch. 54, 484 - 500. — <sup>2)</sup> Repert. Pharm. 4, 76; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1110.



# Analyse anorganischer Stoffe.

## Allgemeines.

A. B. Prescott. Gewisse deutliche Fortschritte in der analytischen Chemie der letzten Jahre<sup>1)</sup>. — Er findet die Fortschritte in der Ausbildung von Verfahren zur Scheidung organischer Verbindungen, sowie im Gebrauche physikalischer Methoden. *Br.*

Franz Musset. Die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs in der Analyse<sup>2)</sup>. — Wenn man eine von den unlöslichen Schwefelmetallen abfiltrirte Schwefelammoniumlösung mit Salzsäure versetzt, wird so massenhaft Schwefel ausgeschieden, daß man oft nur sehr schwierig entscheiden kann, ob geringe Mengen von Zinn und Arsen mit ausgefällt werden. Man ist oft genöthigt, die Untersuchung zu Ende zu führen, ohne daß man ein Resultat erhält. In solchen Fällen mischt man zu einem kalten Reagensglas der milchigen Flüssigkeit etwa 5 ccm Schwefelkohlenstoff und schüttelt kräftig. Der Schwefel löst sich im Schwefelkohlenstoff und die wässerige Schicht bleibt klar. War ein Schwermetall zugegen, so ist es nur im Schwefelkohlenstoff suspendirt und dieser dadurch undurchsichtig. Sonst ist der Schwefelkohlenstoff klar und durchsichtig und nur von einigen Scheidewänden durchsetzt. — Es gelingt, auch andere Niederschläge, die gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich sind, mittelst Schwefelkohlenstoff aus der wässrigen Flüssigkeit auszuschütteln, um sie rasch auszuwaschen, was durch drei- bis viermaliges Schütteln mit reinem Wasser in kurzer Zeit geschehen kann. Den Schwefelkohlenstoff läßt man dann in einem Schälchen verdunsten und behält den Niederschlag ohne Filter zurück. *Mt.*

Walter Hempel. Ueber die Anwendung des Natriumsuperoxydes zur Analyse<sup>3)</sup>. — Natriumsuperoxyd wird neuerdings von

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 376. — <sup>2)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 825.  
— <sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 3, 193—194.

de Haën in Hannover in großer Reinheit in den Handel gebracht. Dieses Präparat ist als Oxydationsmittel bei Glühhitze allen anderen Reagentien vorzuziehen, da es äußerst schnell wirkt. Es eignet sich besonders zum Nachweise des Chroms und Mangans, zum Aufschluß des Wolframminerals, des Titaneisensteins und zur Schwefelbestimmung. — Zum Aufschluß des Titaneisensteins schmilzt man einen Theil der fein gepulverten Probe mit 4 Thln. Natriumsuperoxyd zusammen, löst in heißem Wasser, filtrirt den Niederschlag von Eisenoxydhydrat, der die gesammte Titansäure enthält, ab und erhitzt, ohne vorher auszuwaschen, mit concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel, bis die Schwefelsäure zum größten Theil verflüchtigt ist. Nach völligem Erkalten gießt man in eine große Menge kaltes Wasser, wodurch man alle Titansäure in Lösung erhält, und fällt bei Siedehitze durch schweflige Säure. — Zur Schwefelbestimmung giebt man, da der Aufschluß von Schwefelverbindungen oft mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt, zu dem Gemisch von 1 Thl. Substanz und 4 Thln. Natriumsuperoxyd noch 2 Thle. Soda, um die Reaction abzumindern. Die Resultate stimmen mit den nach anderen Methoden ermittelten Werthen gut überein. *Mt.*

Y. Clark. The use of sodium peroxide as an analytical agent<sup>1)</sup>. — Es werden Experimente beschrieben, welche zeigen, daß man Schwefel und Arsen in Mineralien in Lösung bringen kann, wenn man die gepulverte Substanz vorsichtig mit Natriumperoxyd erhitzt, und daß es ähnlich auch zur Chrombestimmung verwendet werden kann. In ammoniakalischer Lösung kann es zur Trennung von Mangan von Nickel, Zink und Kobalt verwendet werden. *v. Lb.*

A. Damour. Ueber die Anwendung des Jodkaliums zur Analyse einiger Mineralien<sup>2)</sup>. — Er wendet die Thatsache, daß Jodkalium in Gegenwart von Salzsäure ein kräftiges Reductionsmittel für *Sesquioxyde* und *Hyperoxyde* ist, zur Analyse einiger Mineralien u. s. w. an. Es ließen sich in dieser Weise zersetzen: *Eisenglanz*, *Magneteisenstein*, *Hammerschlag*, *Titaneisen*, *Ceroxydoxydul*, *Stibblith*. *Glaukonit* wurde unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Die *Schwefel*-, *Antimonschwefel*- und *Arsenschwefelverbindungen* lieferten bei der Zersetzung Schwefelwasserstoff. *Brt.*

John Landauer. Die ersten Anfänge der Löthrohranalyse<sup>3)</sup>. — Verfasser, der eine historische Entwicklung der Löthrohr-

<sup>1)</sup> Chem. News 68, 109. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 224. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 898—908.

analyse in dieser Abhandlung giebt, wendet sich vor Allem gegen eine von A. W. Rofs in seinem Buche „The blow-pipe in Chemistry and Mineralogy“ gemachte Behauptung, dafs nicht G. von Engeström, sondern der schwedische Bergmeister van Swarb zuerst einen Leitfaden über die Löthrohranalyse verfaßt habe. Genaue Nachforschungen des Verfassers haben ergeben, dafs, entgegen der Behauptung von Rofs, doch Engeström zuerst einen solchen Leitfaden geschrieben, dafs allerdings Cronstedt vor ihm schon das Löthrohr verwendet hat bei der Untersuchung von Mineralien. Die Verschiedenheit der oxydirenden und reducirenden Flamme hat Scheele zuerst dargelegt und den experimentellen Beweis für eine Erklärung der beiden Flammen erbracht.

*Tr.*

V. Goldschmidt. Löthrohrbeschläge auf Glas<sup>1)</sup>. — Der Verfasser bringt durch eine in einer Zeichnung wiedergegebene Versuchsanordnung die Beschläge der Löthrohroperationen auf ein Glasplättchen (Deckgläschen). Die Vortheile sind erstens, dafs man das Glas auf einen Untergrund legen kann, von dessen Farbe sich die des Beschlages abhebt, und zweitens, dafs man den Beschlag auf Aussehen unter dem Mikroskop, Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit, Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit weiter untersuchen kann. Es wird eine Untersuchungstabelle gegeben. Bilder mikroskopischer Vergrößerungen sind in der beigegebenen Tafel vorgeführt.

*r. Lb.*

C. A. McMahon. Mittheilungen über die mikrochemische Analyse der gesteinbildenden Mineralien<sup>2)</sup>. — Es sei auf die sehr ausgedehnte Abhandlung verwiesen.

*Brt.*

Charles A. Kohn. Die Anwendung der Elektrolyse in der quantitativen Analyse<sup>3)</sup>. — Es wird gezeigt, dafs z. B. Antimon und Quecksilber noch in sehr kleinen Mengen elektrolytisch nachweisbar sind; ferner, dafs Blei aus salpetersaurer Lösung als Superoxyd, aus Oxalatlösung als Metall rein niedergeschlagen wird. Kupfer wird aus salpetersaurer, Cadmium aus Cyankaliumlösung abgeschieden. Metallhaltige organische Substanzen müssen vor der Elektrolyse oxydirt werden.

*Bs.*

Edg. F. Smith und J. Bird Moyer. Elektrolytische Trennungen<sup>4)</sup>. — Verfasser studiren die Trennungen verschiedener

<sup>1)</sup> Zeitschr. Kryst. 21, 329—333. — <sup>2)</sup> Chem. News 68, 22, 31, 42, 54, 64, 78, 90, 102. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 188—190; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 1032. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 4, 267—272; J. anal. and appl. Chem. 7, 252—257; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 12, 1063.

Metalle aus salpetersaurer Lösung. Die Trennung des Quecksilbers von Blei betreffend zeigte sich, daß aus verdünnten salpetersauren Lösungen das Blei theilweise mit dem Quecksilber abgeschieden wird. In stärker angesäuerter Lösung fällt dagegen das Blei quantitativ als  $PbO_2$ , so daß eine gute Trennung beider Metalle gegeben ist. Bei Gegenwart von Wismuth ist das Verfahren wegen der beiderseitigen Ausfällung des letzteren nicht durchführbar. Die Trennung von Silber und Blei läßt sich gut ausführen, Kupfer von Cadmium oder von Zink zu scheiden, gelingt ebenfalls leicht; desgleichen, wenn beim Kupfer neben Zink noch Kobalt und Nickel vorhanden sind; ebenso wurde Kupfer von Eisen und Zink getrennt. Die quantitative Abscheidung von Wismuth aus Cadmium, Zink, Kobalt oder Nickellösungen gelingt ebenfalls. Sind dagegen beim Wismuth *mehrere* Metalle, z. B. Kobalt, Nickel und Zink, Kobalt und Zink, Kobalt und Nickel zusammen zugegen, so fallen Kobalt und Nickel in geringen Mengen mit dem Wismuth. Durch stärkeres Ansäuern mit Salpetersäure konnte aber auch hier eine quantitative Trennung erreicht werden. Im Allgemeinen geben die Verfasser zu, daß die Trennung von salpetersaurer Lösung meist durchaus nicht so zufriedenstellende Resultate ergibt, wie die Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Bs.

A. Classen. Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn F. Rüdorff, quantitative Analyse durch Elektrolyse betreffend<sup>1)</sup>. — Classen wendet sich zunächst gegen die von Rüdorff energisch aufrecht erhaltene Ansicht, daß Meidinger'sche Elemente für die Elektroanalyse die empfehlenswerthe Stromquelle seien; dieselben gestatten nämlich nicht, die Analysen in kurzer Zeit auszuführen, was, abgesehen von der praktischen Wichtigkeit, auch für Unterrichtslaboratorien von besonderer Bedeutung ist, da der Praktikant doch den Verlauf der ganzen Analyse selbst beobachten soll. Ferner tritt Classen der Ansicht Rüdorff's entgegen, wonach die Angabe der Stromstärke überflüssig sei und macht auf die hervorragende Wichtigkeit möglichst genauer Angaben aller Versuchsbedingungen, namentlich für die Elektroanalyse, aufmerksam. Weiterhin unterwirft Classen die ganze Arbeitsweise Rüdorff's, sowie dessen Einwände gegen seine Arbeitsmethoden, einer eingehenden schonungslosen Kritik. Da die weitere Polemik zwischen Classen und Rüdorff keinerlei neue Thatsachen von wissenschaftlichem Werthe enthält, so seien

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 3, 211—219.

nur die Citate angeführt. A. Classen. Zur quantitativen Analyse durch Elektrolyse. Herrn Rüdorff zur Erwidern<sup>1)</sup>. *Bs.*

Llewelyn Garbutt. Notiz über eine Bürette für schnelle Titirung<sup>2)</sup>. — In einem Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork ist einerseits ein Heberrohr mit Quetschhahn, andererseits ein Rohr angebracht, das mit einer Gasbürette in Verbindung steht. Die Titirflüssigkeit befindet sich im Kolben; fließt ein Theil der Titirflüssigkeit aus, so tritt ein gleiches Volumen Luft aus der Gasbürette in den Kolben. Die Gasbürette ist einerseits mit einem seitlich angebrachten, mit Quetschhahn verschlossenen Stutzen versehen und steht andererseits mit einem Niveaurohr in Verbindung. Bürette und Niveaurohr enthalten so viel Wasser, daß, wenn gleicher Druck in beiden Röhren herrscht, das Wasser in der Bürette auf dem Nullpunkt einsteht. Beim Titirren steigt die Flüssigkeit in der Bürette; dann bringt man die Flüssigkeit in Bürette und Niveaurohr auf gleichen Stand und liest an der Bürette ab. Verfasser beschreibt noch die Vortheile und Nachtheile dieser Bürette. Im Uebrigen muß wegen mangelnder Zeichnung auf die Originalabhandlung resp. Chem. Centr. 64, II, 1069 verwiesen werden. *Tr.*

E. Rimbach. Borax als Grundlage der Alkalimetrie<sup>3)</sup>. — Zur Gehaltsbestimmung titirter Säuren auf volumetrischem Wege dient meist das durch gelindes Glühen des Bicarbonats erhaltene Natriumcarbonat. Dies Verfahren ist aber deswegen nicht ohne Uebelstände, weil bei zu starkem Glühen Aetznatron entstehen kann, bei zu schwachem Erhitzen Bicarbonat unzersetzt bleibt und schließlich das Endproduct sehr hygroskopisch ist. Dagegen eignet sich Borax sehr gut zu obigem Zwecke, da die Verbindung sehr leicht von constanter Zusammensetzung erhältlich ist und ihre Zersetzung gleichmäßig und genau verläuft. Ein ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren des reinen Salzes des Handels, sowie ein zwei- bis dreitägiges Hinstellen des gepulverten Salzes an die Luft genügen, um ein für die analytischen Zwecke genügendes Material zu liefern. Es entsprechen 1 g krystallisirter Borax 5,2391 ccm Normalsäure und 1 Liter Normalsäure 190,872 g Borax. *Hs.*

Th. Salzer. Ueber Borax als Grundlage der Acidimetrie<sup>4)</sup>. — Der schon früher vom Verfasser (Mohr's Titirmethode,

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 5, 231—236; Fr. Rüdorff, Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 450—453. — <sup>2)</sup> Chem. News 68, 109—110. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 171. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 529—537.

1. Aufl., 2. Bd., S. 102) und später von Rimbach (Ber. 23, 164 und 171; Zeitschr. anal. Chem. 32, 449 und 526) als Urmafs für die Acidimetrie empfohlene Borax zeichnet sich dadurch aus, dafs er leicht in reinem Zustande erhalten werden kann und seine Lösungen grofse Haltbarkeit besitzen. Statt Methylorange, welches bei den Titrationen mit Borax von Rimbach als Indicator empfohlen worden ist, kann man, wie Verfasser zeigt, auch Lackmus benutzen — nämlich dann, wenn man mit verdünnten Säuren verdünnte (etwa  $\frac{1}{10}$ -normale) Boraxlösungen titriert. Bei concentrirten Lösungen tritt Rothfärbung ein, noch ehe die theoretisch erforderliche Menge Säure zur Boraxlösung hinzugefügt ist, was der Verfasser durch Anwesenheit freier Borsäure in der Lösung erklärt. Beim Verdünnen einer solchen Lösung wird sie wieder blau. Auch organische Säuren — Oxalsäure, Weinsäure, Essigsäure — lassen sich mit Lackmus als Indicator gut titriren; Citronensäure gab dagegen weniger genaue Resultate, wahrscheinlich wegen der Bildung von Borcitronensäure. *Br.*

Th. Salzer. Verwendung von Boraxlösung bei der Acidimetrie<sup>1)</sup>. — Schon Mohr hat Borax als Grundlage für die Acidimetrie vorgeschlagen und Verfasser empfiehlt eine  $\frac{1}{10}$ -Normalboraxlösung (19,1 g chemisch reinen Borax im Liter) und Lackmus als Indicator. Um ganz sicher zu sein, dafs dem Borax mit 10 Mol. Wasser nicht auch Krystalle mit 5 Mol. beigemischt sind, kann man den Glühverlust bestimmen oder das Salz aus der dreifachen Menge heifsen Wassers umkrystallisiren. Da Borsäure in concentrirter Lösung ähnlich wie  $\text{CO}_2$  nicht ohne Einflufs auf Lackmus ist, so sollen Titirungen nur in sehr stark verdünnten Lösungen vorgenommen werden. (Siehe vorstehendes Ref.) *Hz.*

Ch. L. Parsons. Vergleichenungen verschiedener zur Titerstellung von Normalsäuren und Normalalkalien empfohlener Substanzen<sup>2)</sup>. — Er zieht behufs der Titerstellung von Normallaugen die Anwendung von *Kaliumtetraoxalat* derjenigen der übrigen zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Substanzen vor. Er giebt ein Verfahren an zur Reindarstellung des genannten Salzes. Um den wahren Titer der *Normalsalzsäure* festzustellen, eignet sich am meisten die Wägung des durch dieselbe gefällten Chlorsilbers. *Brt.*

E. Neitzel. Titerstellung von Säuren mittelst Natriummetalles<sup>3)</sup>. — Er bestimmt den Titer von Säuren mit Hülfe von

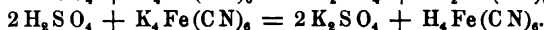
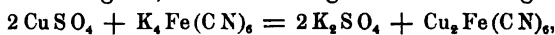
<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 205–206; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 956. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 450 (Ref.). — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 422.

metallischem Natrium, wie übrigens schon Hartley<sup>1)</sup> vorgeschlagen hatte. *Brt.*

E. Nickel. Ueber den Nachweis von Mineralsäuren neben organischen Säuren durch Farbenreaction<sup>2)</sup>. — Es dienen die Reactionen, welche das Holz mit Phloroglucin und Mineralsäuren liefert. *Brt.*

Friedr. Hoffmann. Bestimmung der freien Säure in Lösungen von Oxydsalzen der Schwermetalle<sup>3)</sup>. — Da die bisher benutzten Methoden von Steinach und Buchner, Fresenius, Parkes u. A. nicht genügend genau waren für die Bestimmung der freien Säure in Kupferraffinirbädern, so schlägt Verfasser nachstehende Methode vor. Giebt man zu einer Lösung von Kupfersulfat, welche freie Säure enthält, mehr gelbes Blutlaugensalz, als zur Fällung des Kupfers nöthig ist, so finden folgende Umsetzungen statt:



Die Lösungen müssen jedoch genügend verdünnt sein, damit die entstehende Ferrocyanwasserstoffsäure sich nicht zersetzt. Eine kleine Quantität der Kupferlösung (2 bis 3 g Kupfervitriol enthaltend) wird mit einem möglichst geringen Ueberschufs einer ca. 2½ proc. Blutlaugensalzlösung versetzt, dann schüttelt man gut um und läßt im Literkolben oder besser im Cylinder absetzen. Nach einigen Stunden wird die blanke Flüssigkeit abgehebert und je nach der Menge der vorhandenen Säure 100 bis 250 ccm nach Zusatz von etwas Phenolphthalein mit 1/10-N-Natronlauge titirt. Die Blutlaugensalzlösung muß vor dem Licht geschützt aufbewahrt werden. Bei Metallen, die mit Ferrocyankalium farblose Niederschläge geben, wie Blei, Silber, Zink etc., braucht man nicht erst absetzen zu lassen, auch schadet ein Ueberschufs von Blutlaugensalz nichts. Man kann dann direct titiren. *Tr.*

R. T. Thomson. New aspects of Phenolphthalein as an indicator<sup>4)</sup>. — Versetzt man eine concentrirte Boraxlösung mit Phenolphthalein und verdünnter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung, so tritt bei Verdünnung die Rothfärbung aufs Neue hervor. Man kann annehmen, daß eine hydrolytische Spaltung der Salze eintritt, so daß die starken Basen, die dabei entstehen, stärker auf Phenolphthalein wirken als die schwachen Säuren. Ein Zusatz von Glycerin verhindert

<sup>1)</sup> JB. f. 1873, S. 889. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 1670. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 1318—1319. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 432.

diese Hydrolyse. Borsäurelösung läßt sich bei Zusatz von 30 Proc. Glycerin mit Natronlauge und Phenolphthalein scharf bestimmen. Wenn sich das Salz  $\text{NaBO}_2$  gebildet hat, so tritt Neutralität ein. Will man die Borsäure in Borax bestimmen, so fügt man zur Lösung des Salzes Methylorange und so viel verdünnte Schwefelsäure, bis gerade Röthung eintritt. Dann setzt man Natronlauge zum Verschwinden der Rothfärbung hinzu. Borsäure, die ja auf Methylorange nicht reagirt, ist jetzt entbunden und kann nach Zusatz von 30 Proc. Glycerin mit Phenolphthalein und Natronlauge titirt werden. *Vt.*

Hagen Petersen. Ueber den Jodindicator zur Bestimmung des Säuregrades in gefärbten Pflanzenextracten, Würzen, Bier u. dergl.<sup>1)</sup>. — Das Kjeldahl'sche Verfahren zur jodometrischen Säuretitrirung mittelst einer Mischung von  $\text{KJ}$ ,  $\text{KJO}_3$  und Stärke als Indicator versagt trotz der von ihm angegebenen Modificationen in vielen Fällen. Verfasser empfiehlt daher, einer Probe der untersuchten Flüssigkeit so lange  $\text{NaOH}$ -Lösung zuzusetzen, bis ein herausgenommener Tropfen den Jodindicator nicht mehr verändert. Versuche nach genau angegebenem Titirungsverfahren ergaben, daß die Schärfe der Reaction gegenüber Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Milchsäure und Benzoësäure keine gröfsere ist als bei Lackmus, und daß im Allgemeinen der Jodindicator auch hinter dem Phenolphthalein zurücksteht. Zum Schlufs beschreibt Verfasser die Säurebestimmung in Würze und Bier, und empfiehlt den Jodindicator besonders für zymotechnische Controlen. *Rh.*

P. Williams. Indicator beim Titiren mit Sulfidlösungen<sup>2)</sup>. — Bleilösung oder eine verdünnte Nitroprussidnatriumlösung wird zum Gebrauch als Indicator beim Titiren von Sulfidlösungen empfohlen. Durch erstere können noch 0,000 0245 g Natriumsulfid in einem Cubikcentimeter, durch letztere noch 0,000 0982 g in einem Cubikcentimeter Lösung nachgewiesen werden. *Mt.*

C. Luckow. Unterschweifigsaures Natrium und übermangansaures Kalium<sup>3)</sup>. — Verfasser fand, daß unterschweifigsaures Natrium durch Permanganat in sauren und alkalischen Flüssigkeiten in schwefelsaures und unterschweifelsaures Natrium übergeführt wird. *Br.*

<sup>1)</sup> Zeitschr. ges. Brauw. 16, 251—254, 343—346; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 391—393. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 65, I, 103; Chem. News 68, 236. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 53.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1898.



A. Fajans. Ueber die Verwendbarkeit des Petroleums in der Gasanalyse<sup>1)</sup>. — Verfasser hat, um die im normalen Ei eingeschlossenen Gase, speciell den Sauerstoffgehalt derselben zu ermitteln, die Gase in einer mit Petroleum gefüllten Bürette gesammelt. Zehn Eier mit einem Gesamtgewicht von 504 g gaben 8,3 ccm Gas mit 22,9 Proc. Sauerstoff. Als Controlanalyse für die Zulässigkeit des Petroleums als Absperrflüssigkeit hat Verfasser eine Reihe von Luftanalysen ausgeführt, bei denen die Luft in einer mit Petroleum gefüllten Bürette gemessen wurde. Die Luft enthielt in der Regel 20,9 bis 20,93 Proc. O, dieselben Zahlen, wie bei Anwendung von Quecksilber. Wasser als Absperrflüssigkeit bei der Untersuchung der Eigase gab ca. 3 Proc. weniger, Quecksilber erwies sich als ungeeignet. *Tr.*

F. Gantter<sup>2)</sup> beschrieb ein neues *Gasvolumeter* von allgemeiner Verwendbarkeit, dessen charakteristische Besonderheiten in Folgendem bestehen: 1. in der Verwendung einer Einlaßpipette, mittelst welcher man die zur Entwicklung des Gases dienende Flüssigkeit innerhalb des geschlossenen und fertig eingestellten Apparates sehr bequem tropfenweise auf den zu zersetzenden Körper fließen lassen kann, ohne daß die zerfließende Flüssigkeit das Volumen im Inneren des Apparates vermehrt; 2. in der Anbringung eines Barometerrohres, welches gestattet, das Entwicklungsgefäß zum Kochen zu erhitzen und nach dem Kochen Druck und Temperatur im Apparate wie vor dem Kochen herzustellen, durch welche Einrichtung der durch Gasabsorption in der Entwicklungsflüssigkeit entstehende Fehler vermieden wird und auch solche gasometrische Methoden ausgeführt werden können, bei welchen ein Kochen der Reaktionsflüssigkeit nothwendig ist. *Wt.*

Al. Lwoff. Ergänzung der Lunge'schen Tabellen zur Reduction von Gasvolumen für verschiedene Drucke<sup>3)</sup>. — Die von G. Lunge entworfenen Tabellen zur Reduction von Gasvolumen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken auf 0° und 760 mm (Dingl. pol. J. 231, 252) sind vom Verfasser in Bezug auf die Drucke von 710 bis 680 mm herab ergänzt worden. *Mt.*

D. Vitali. Volumetrische Methode zur Bestimmung einiger Metalle und Alkaloide<sup>4)</sup>. — Der Verfasser bestimmt die Menge der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle, indem er eine gewogene Menge des Salzes in Wasser löst oder suspendirt,

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 1002. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 553. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 443—445. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 17, Ref. 134.

Schwefelwasserstoff einleitet, dann den überschüssigen Schwefelwasserstoff verjagt und dann die freien Säuren durch Natronlauge neutralisirt. Für die Salze, deren Säuren flüchtig oder durch Schwefelwasserstoff veränderbar sind, ist die Methode unbrauchbar. Bei Alkaloidsalzen, deren Säure durch Blei oder Silber fällbar ist, kann die Methode auch angewendet werden. *v. Lb.*

M. Garnier. Deux points de la recherche toxicologique des metaux<sup>1)</sup>. — Zur Zersetzung der organischen Materie nach Fresenius und Babo in dem Apparat von Ogino darf man das Chlorwasserstoffgas nicht aus Salzsäure und Schwefelsäure entwickeln, weil alle Salzsäure des Handels Arsen enthält, sondern man muß sich zu diesem Zwecke geschmolzenen Chlornatriums bedienen. Den zur Fällung der Metalle nöthigen Schwefelwasserstoff entwickelt Garnier aus arsenhaltigem Schwefeleisen und wäscht ihn dann mit wässriger Kaliumsulfidlösung und dann mit Wasser, wodurch er völlig arsenfrei wird. *v. Lb.*

## Metalloide.

**Halogene.** — A. Carnot. Neue Fluorbestimmungsmethode<sup>2)</sup>. — Diese Bestimmungsart ist eine Modification der Berzelius-Rose'schen Methode<sup>3)</sup>. Danach wird in einem Kölbchen das zu untersuchende Material, mit etwas Quarzpulver und geglühter reiner Kieselsäure gemengt, mit concentrirter reiner Schwefelsäure erhitzt und das sich bildende Fluorsilicium durch einen indifferenten Gasstrom in eine nicht zu verdünnte Lösung von reinem Fluorkalium, welche sich über einer Quecksilberschicht befindet, getrieben. Das sich bildende Siliciumkaliumfluorid wird dann in ein anderes Gefäß gebracht, das erstere Gefäß gut nachgewaschen (eventuell unter Zusatz von etwas Alkohol), das Doppelfluorid mit Alkohol gefällt, filtrirt, mit verdünntem Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen. Enthält das Material Chlor oder Jod, so schaltet man vor dem Aufnahmegefäß des Fluorsiliciums Gefäße mit trockenem Kupfersulfat oder Kupferspiralen ein. Bildet sich in Folge der Anwesenheit von organischen Substanzen schweflige Säure, so schaltet man zu deren Absorption noch ein U-Rohr mit geglühtem Kalk ein. *Sd.*

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. 28, 193—195. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 71—82; Ann. min. [9] 3, 130—147. — <sup>3)</sup> H. Rose, Analytische Chemie 2, 884.

Ad. Schuhmacher. Bestimmung von Fluor in Vegetabilien <sup>1)</sup>. — Dabei kommt der Gewichtsverlust in Betracht, welchen eine Glasplatte unter der Einwirkung von Flußsäuredämpfen erleidet. *Brt.*

M. Meslans. Ueber die Bestimmung des Fluors in brennbaren Gasen <sup>2)</sup>. — Man verbrennt die letzteren mit Sauerstoff und läßt den dabei entstehenden Fluorwasserstoff durch titrirte Natronlauge oder Kalkwasser absorbiren. Im ersteren Falle wird die überschüssige Lauge acidimetrisch zurücktitrirt, im zweiten das gebildete Fluorcalcium gewogen. *Brt.*

H. Ost. Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen <sup>3)</sup>. — Die Asche wird mit Kieselsäure und kohlensaurem Kaliumnatrium geschmolzen, die filtrirte wässrige Lösung mit kohlensaurem Ammonium erwärmt, das Filtrat nach dem Einengen mit Salpetersäure nahezu neutralisirt, mit ammoniakalischer Zinklösung wiederholt zur Trockne gebracht, der wässrige Auszug mit Salpetersäure neutralisirt und nach eventuellem Filtriren mit Chlorcalcium in der Siedehitze gefällt. Den erhaltenen Niederschlag zersetzt man in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt längere Zeit unter Auflegen eines Glasplättchens, dessen Gewichtsabnahme schließlicb ermittelt wird. *Brt.*

E. Comboni und E. Mangato. Ueber die Zusammensetzung und die Verunreinigung der Handelsflußsäure <sup>4)</sup>. — Danach enthält diese Handelssäure immer Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure. Zur Bestimmung der letzteren Verunreinigung werden 10 ccm der Handelssäure vollständig mit Kaliumcarbonat gesättigt, dann am Wasserbade und Sandbade zur Trockne gebracht und der Rückstand so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Trübung mit Kalkwasser mehr zeigt; das Ungelöste wird dann getrocknet und gewogen. *Sd.*

C. Friedheim. Ueber die mafsanalytische Bestimmung freien Chlors <sup>5)</sup>. — Durch Versuche wurden die Ursachen ermittelt, weshalb man bei der Bestimmung des freien Chlors durch Absorption desselben mit Natriumcarbonatlösung, Zufügen von Kaliumjodid und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat unrichtige Resultate bekommt. Durch zu starke Concentration der Carbonatlösung und Temperaturerhöhung wird die Bildung von Chlorat befördert; außerdem wird jedoch ein weiterer Fehler durch die directe Titration des Jods mit Thiosulfat in

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 274. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 109. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 151. — <sup>4)</sup> Ref.: Staz. sperim. agrar. ital. 24, 194. — <sup>5)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 3, 145.

Gegenwart des freien Carbonats bedingt, indem ein Theil des Jods das Thiosulfat zu Sulfat oxydirt. Die Menge des gebildeten Jodates hängt übrigens auch von der Zeitdauer der Einwirkung des freien Jods auf das Carbonat ab. Richtige Resultate erhält man, wenn man nach Zusatz des Chlorwassers zum Carbonat diese Lösung sofort in eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumjodid fließen läßt, und darauf das freigeordnete Jod bestimmt. *Sd.*

T. Fairley. Notiz über die Bestimmung von Chlor in Wasser<sup>1)</sup>. — Bei der Analyse eines chlorarmen Mineralwassers wurde die Bestimmung des Chlors nach drei verschiedenen Methoden vorgenommen: 1. Durch Gewichtsanalyse; 2. durch Titration; 3. durch Titration nach dem Eindampfen des Wassers auf  $\frac{1}{10}$  Volumen. Die erhaltenen Resultate verhielten sich wie 1,34:1,66:1,44. Verfasser schreibt den Fehler, der durch die Titrimethode herbeigeführt wird, der Gegenwart von Alkalisilicaten zu. Ist auch nur eine kleine Menge derselben zugegen, so liefert die Mohr'sche Methode ungenaue Resultate. *Mt.*

E. Jalowetz. Zur Bestimmung des Chlors im Wasser<sup>2)</sup>. — Man findet in Wässern bei der Chlorbestimmung stets zu wenig durch die Gewichtsanalyse und zu viel durch die Titrimethoden von Volhard und von Mohr. Man sollte bei *Trinkwasser* nur das erstere Verfahren befolgen. *Brt.*

W. G. Young. Ueber eine Fehlerquelle bei der mals-analytischen Chlorbestimmung nach der Mohr'schen Methode<sup>3)</sup>. — Bei der Titrirung des Chlors nach Mohr mit Silberlösung unter Anwendung von chromsaurem Kalium als Indicator werden bei *Wasseranalysen* zu hohe Resultate gefunden werden, wenn das Wasser nicht zuvor eingeeengt worden war. Noch schlechter sind die Ergebnisse, wenn die Temperatur bei der Titrirung eine einigermaßen hohe ist. In beiden Fällen hängt der Fehler von der Löslichkeit des chromsauren Silbers im Wasser ab (6:100 000 bei 15,5° C. bzw. 18:100 000 bei 100° C.). *Brt.*

M. Rosenbaum. Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit und Chlorat<sup>4)</sup>. — Die Methode wurde an dem häufigsten Falle der gleichzeitigen Anwesenheit von Chlorcalcium neben chlor-saurem Calcium, Calciumhypochlorit und freiem Chlor erläutert. Danach kocht man ein bestimmtes Volum der Lösung zur Ent-

<sup>1)</sup> Analyst 18, 222; Chem. Soc. Ind. J. 12, 866. — <sup>2)</sup> Ber. 26, Ref. 104. — <sup>3)</sup> Dasselbst, Ref. 555; Chem. Centr. 64, I, 1091. — <sup>4)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 80.

fernung des freien Chlors und zur gleichzeitigen Ueberführung des Hypochlorites in Chlorid und Chlorat, setzt der abgekühlten Flüssigkeit einen Ueberschufs einer oxydfreien Eisenoxydulsalzlösung zu, säuert mit Schwefelsäure stark an, kocht und titirt mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Permanganatlösung zurück. Hierdurch erfährt man die Menge des vorhandenen und aus dem Hypochlorit erst gebildeten Chlorates. Zur Bestimmung des vorhandenen Chlorides wird eine Probe der ursprünglichen Lösung nach dem Kochen mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung und chromsaurem Kali als Indicator titirt. Das Hypochlorit endlich wird (nebst dem freien Chlor) in der ursprünglichen Lösung mit  $\frac{1}{40}$ -Normal-Arsenigsäureanhydridlösung in Natriumcarbonat und Zurücktitriren mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung gemessen. Der durch das freie Chlor bedingte Fehler wird nicht berücksichtigt. *Sd.*

F. A. Gooch und C. G. Smith. Bestimmung von Chloraten<sup>1)</sup>. — Während Arsensäure unter bestimmten Bedingungen durch Jodwasserstoff unter Freiwerden von Jod reducirt wird, tritt bei Gegenwart eines stark oxydirenden Körpers erst nach des letzteren vollständiger Reduction die Arsensäure in Thätigkeit. Wenn man daher ein Chlorat mit Arsensäure und Jodkalium behandelt, das frei gewordene Jod verjagt und die entstandene arsenige Säure titirt, die hierzu erforderliche Jodmenge von dem Jodgehalte des zugesetzten Jodkaliums abzieht, so kann man die Menge des Chlorates berechnen. *Br.*

G. Denigès. Mikrochemische Reaction auf Jod<sup>2)</sup>. — Die von Suillot und Raynaud zur Darstellung des Jodoforms benutzte Reaction, welche stattfindet, wenn ein Jodid in Gegenwart von Aceton mit einer Hypochloritlösung versetzt wird, dient zum Jodnachweis. Die zu untersuchende Substanz — mit Ausnahme der Alkalijodide, welche direct benutzt werden — fällt man mit Sodalaug, filtrirt und giebt einen Tropfen Seifenlauge, fünf bis sechs Tropfen Aceton und dann Natriumhypochloritlösung zu. Jede Spur von Jod läßt sich bald durch eine weifliche Trübung erkennen, die allmählich Jodoformkrystalle abscheidet. Ein Tropfen des Präparates wird dann mikroskopisch geprüft. Jodate sind vorher mittelst Natriumdisulfit zu reduciren und dann erst zu prüfen. *Mt.*

F. Robineau und G. Rollin. Ueber Alkalijodide und die Untersuchung auf Jodate<sup>3)</sup>. — Man kann durch Kohlensäure,

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 120. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 65, I, 104—105; J. Pharm. Chim. 28, 499—500. — <sup>3)</sup> J. Pharm. Chim. 26, 485—490; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 129.

Schwefelsäure (1:10 und 1:1000), Salzsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Borsäure nur dann wässrige Jodkaliumlösung zersetzen, wenn Sauerstoff gegenwärtig ist. Zum Nachweise von Jodaten in Jodiden löst man 2 g der Substanz in 25 ccm Wasser, kocht unter Abhaltung des Lichtes und setzt einige Tropfen Stärkelösung und 10 ccm Weinsäurelösung (1:10) oder verdünnte Schwefelsäure (1:1000) hinzu; eine sofort eintretende Blaufärbung zeigt die Anwesenheit von (selbst noch 0,005 g) Jodat an. Jodidlösungen werden um so energischer durch das Licht zersetzt, je concentrirter sie sind. Zur Aufbewahrung sind die Jodide vor Feuchtigkeit zu schützen; wässrige Lösungen derselben müssen im Dunkeln aufbewahrt werden. Jodide, welche geringe Mengen von freiem Alkali oder Carbonat enthalten, sind gegenüber Licht, Luft und Feuchtigkeit haltbar. *Sd.*

E. Pieszczyk. Die Prüfung der Salpetersäure auf Jodsäure<sup>1)</sup>. — Man soll die erstere mit Schwefelwasserstoff, Zinnfeile oder schwefliger Säure behandeln, und zwar am besten mit Zinn, nicht aber mit Zink. Man erwärmt 10 ccm der 30 proc. Salpetersäure schwach mit etwas Zinn, läßt eine Minute stehen und schüttelt dann mit wenig Chloroform aus. Letzteres bleibt ungefärbt, wenn weder Jod noch Jodsäure zugegen sind. *Brt.*

Looff. Prüfung der Salpetersäure auf Jodsäure<sup>2)</sup>. — Bezugnehmend auf die Mittheilung von Pieszczyk fügt Verfasser noch eine weitere Untersuchungsmethode hinzu zu den bereits von Pieszczyk empfohlenen vier Methoden. Das Verfahren der Prüfung nach Looff besteht darin, daß man zu 5 ccm officineller Salpetersäure ca. 0,1 g von unterphosphorigsaurem Natrium oder Calcium fügt. Die Anwesenheit von Jodsäure giebt sich nach einigen Minuten, rascher beim gelinden Erwärmen an der Färbung zu erkennen und kann letztere durch Zusatz von Chloroform noch besser zur Anschauung gebracht werden. *Tr.*

F. A. Gooch und P. E. Browning. Bestimmung von Jod in Halogensalzen durch Einwirkung von Arsensäure<sup>3)</sup>. — Auf Grund der Arbeiten von Friedheim und Meyer<sup>4)</sup> wurden die Versuche der Jodbestimmung in Halogensalzen mittelst Arsensäure<sup>5)</sup> wiederholt und hierbei unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln die früheren Resultate genau bestätigt gefunden. *Sd.*

D. S. Macnair. Methode zur Trennung des Jods von Chlor

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 337. — <sup>2)</sup> Apoth.-Zeitg. 8, 335. — <sup>3)</sup> Sill. Am. J. [3] 45, 334—340; Chem. News 67, 200—202; Zeitschr. anorg. Chem. 4, 178—185. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 1, 407. — <sup>5)</sup> Sill. Am. J. [3], 39, 188.

und Brom <sup>1)</sup>. — Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß beim Erhitzen der Silberverbindungen der Halogene mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Brom und Chlor vollständig entweichen, während das Jodsilber quantitativ in jodsaures Silber übergeführt wird. Durch Behandeln des letzteren mit schwefliger Säure wird es wieder zu Jodsilber reducirt. Zur quantitativen Trennung der Halogene führt man sie in die Silberverbindungen über, decantirt durch ein gehärtetes Filter, spült die geringen Mengen des Niederschlages vom Filter zu der Hauptmenge desselben zurück (wobei Papierfasern nicht mitgerissen werden dürfen) und erhitzt nach Zusatz von 2 g gepulvertem Kaliumdichromat und 15 ccm concentrirter Schwefelsäure am Sandbade, bis Dämpfe von Schwefeltrioxyd auftreten, wodurch Chlor- und Bromsilber vollständig zersetzt werden. Man verdünnt nun mit heißem Wasser, setzt eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure zu, erwärmt einige Zeit, fügt nun noch schweflige Säure zu, gießt die klare Lösung ab und kocht das ausgeschiedene Jodsilber vor dem Wägen wiederholt mit verdünnter Salpetersäure aus. Da das im Filtrate enthaltene Silbersulfat der vorhanden gewesenen Menge Chlor- und Bromsilber entspricht, so kann man dieses durch Fällern mit Salzsäure ebenfalls bestimmen; wurden auch die gesammten Halogensilbersalze gewogen, so kann man leicht die Mengen der einzelnen Halogene berechnen. Die ausgeführten Beleganalysen erweisen die Genauigkeit der Methode.

Sd.

P. Jannasch und K. Aschoff. Ueber die quantitative Trennung von Jod, Brom und Chlor <sup>2)</sup>. — Ihre Methode <sup>3)</sup> der Brombestimmung haben sie nunmehr auch bei der Analyse der natürlichen Salzsöolen und Mutterlaugen angewendet. Die quantitative Abscheidung des Broms durch Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung benöthigt danach ziemlich concentrirte Flüssigkeiten und einen vermehrten Zusatz von Essigsäure; auch ist die einfache Destillation durch die Destillation im Dampfströme zu ersetzen. Eine wesentliche Bedingung zum vollständigen Gelingen ist jedoch die Verwendung ganz reiner Reagentien. Als Vorlage benutzten sie nunmehr ein birnförmiges, dünnwandiges Glasgefäß; an dieses schalteten sie zunächst ein mit alkalischer Wasserstoff-superoxydlösung beschicktes Peligot-U-Rohr, und daran einen mit verdünnter Natronlauge und etwas Ammoniak versehenen

<sup>1)</sup> Chem. Soc. J. 63, 1051. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 5, 8—12. — <sup>3)</sup> Daselbst 1, 144, 245.

Erlenmeyer-Kolben an. Der Inhalt des U-Rohres wird erst nach genügendem Eindampfen (Zersetzen des Wasserstoffsuperoxydes) mit dem Inhalt der übrigen Vorlagen vereinigt. Bei der Verwendung dieser Brombestimmungsmethode für Salzsöolen und Mutterlaugen ist es nothwendig, diese auf ein spec. Gew. 1,20 zu verdünnen und jedesmal vor dem Zusatze der Essigsäure 5 bis 10 ccm Natronlauge zuzufügen. Die Genauigkeit der Methode wurde an den Mutterlaugen von Kreuznach, Dürkheim und von Bad Nauheim geprüft. Der Apparat zur Brombestimmung läßt sich auch zur quantitativen Bestimmung der Blausäure durch Destillation (in toxikologischen Fällen) mit Vortheil benutzen. *Sd.*

L. F. Kebler. Nachweis von Chlor, Brom und Jod<sup>1)</sup>. — Um die drei Halogene neben einander aufzufinden, erhitzt man die betreffende Lösung zunächst mit einigen Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,42. Ist Jod zugegen, so wird dies frei und läßt sich nach dem Erkalten einer Probe der Flüssigkeit durch Schwefelkohlenstoff ausziehen. Man vertreibt das Jod vollständig durch Kochen unter vorsichtigem weiterem Zusatze von Salpetersäure. Schwefelkohlenstoff nimmt alsdann beim Ausschütteln einer Probe der erkalteten Flüssigkeit damit, sofern Brom zugegen ist, eine braune Farbe an. Man vertreibt in der obigen Weise auch das Brom und prüft nun mit Silbernitrat auf Chlor. *Brt.*

J. Torrey. Ueber den Nachweis von Chlor, Brom und Jod in derselben Mischung<sup>2)</sup>. — Es wurden einige Verbesserungen von Hart's Methode zum Nachweise der einzelnen Halogene empfohlen. Torrey benutzte ein schmales, mit einer Kugel versehenes Röhrchen, in welchem die zu untersuchende Substanz zunächst mit Eisenoxydsulfat erhitzt wird; etwa vorhandenes Jod entweicht und wird durch Stärkepapier nachgewiesen. Ist sämtliches Jod entfernt (was mit Stärkepapier controlirt wird), so fügt man einen Krystall Kaliumpermanganat hinzu und erhitzt weiter, wodurch etwa vorhandenes Brom entweicht, welches mit Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden kann. Das Erhitzen wird bis zum vollständigen Austreiben des Broms fortgesetzt, worauf im Rückstande das Chlor auf gewöhnliche Art aufgefunden werden kann. *Sd.*

F. P. Dunnington. Ueber den Nachweis von Brom, Chlor und Jod in derselben Mischung<sup>3)</sup>. — Bezugnehmend auf die in einem Artikel von L. F. Kebler<sup>4)</sup> geäußerte Ansicht, dafs es

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 84. — <sup>2)</sup> Ref.: Chem. News 67, 162.  
— <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 141. — <sup>4)</sup> Journ. of Applied Chemistry, Oct. 1892.



zum Nachweise der Halogene neben einander nothwendig sei, diese in Form von in Wasser löslichen Salzen vor sich zu haben, empfiehlt Verfasser die Halogene aus einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat zu fällen, den Niederschlag gründlich auszuwaschen, ihn dann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und etwas Zink zu reduciren und die Lösung der Zinksalze nach der von E. Hart angegebenen Methode auf die einzelnen Halogene zu untersuchen. *Sd.*

**Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd, Wasser.** — P. Gladky. Bemerkungen zur analytischen Bestimmung des Sauerstoffs in Eisensorten <sup>1)</sup>. — Bestimmt man den im Eisen enthaltenen Sauerstoff dadurch, daß man das Eisen im Wasserstoffstrome erhitzt und das gebildete Wasser wägt, so kann man falsche Resultate erhalten, weil bei der mechanischen Arbeit (Feilen, Drehen) zur Gewinnung des Probematerials vom Eisen Sauerstoff aufgenommen wird. Daraus kann man es auch erklären, daß Eisen mit 0,65 Proc. Kohlenstoffgehalt bei der Analyse 0,082 Proc. Sauerstoff aufwies, welcher Sauerstoffgehalt neben der großen Menge Kohlenstoff höchst unwahrscheinlich ist. Verfasser versuchte deshalb, sich unter Quecksilberbedeckung richtiges Probematerial zu verschaffen. Dies gelang nicht, da auch Quecksilber Luft eingeschlossen enthält. Ein anderer Fehler kann dadurch hervorgerufen werden, daß das Eisenoxydul der im Eisen eingeschlossenen Schlacke durch den Wasserstoff reducirt wird, ohne daß das Eisen selbst Eisenoxydul enthält. Da das Eisen gleich schlecht ist, ob es nun Eisenoxydul oder Schlacke enthält, fällt dieser Fehler nicht sehr ins Gewicht. Man kann durch Wägen der Eisenprobe und des Wassers, und dadurch, daß man feststellt, ob der Gewichtsverlust der Eisenprobe acht Neuntel von der Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes für Wasser beträgt, keine Controle ausüben, da sowohl Kohlenstoff als Schwefel des Eisens durch Wasserstoff in flüchtige Wasserstoffverbindungen übergeführt werden können. *Mt.*

G. Romijn. Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs <sup>2)</sup>. — Verfasser entnimmt mittelst einer sorgfältig geschlossenen Pipette, so daß jede Berührung des zu untersuchenden Wassers mit der Luft vermieden wird, eine gewisse Wassermenge und mischt zu dieser eine Lösung von Schützenberger'schem Salz, deren Gehalt bekannt ist. Nachdem dieses sich des Sauerstoffs

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 440—441; Russ. Berg.-J. 2, 81—83; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 52, 34—35. — <sup>2)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 241—247.

bemächtigt hat, wird bekannte Jodlösung im Ueberschufs zugefügt, und dann das überschüssige Jod durch Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt. — Der erforderliche Apparat ist durch Th. Marius in Utrecht zu beziehen. *Mt.*

Ch. M. van Deventer und B. H. Jürgens. Ueber die Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff<sup>1)</sup>. — Aus einer Jodkaliumlösung wird durch salpetrige Säure Jod frei gemacht und die freie salpetrige Säure wird durch das Jod zu NO reducirt. NO wird durch den im Wasser gelösten Sauerstoff zu NO<sub>2</sub>, oder N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydirt und diese treten in die Reaction von Neuem ein. Damit die Luft ausgeschlossen wird, überschichten die Verfasser das Wasser mit Petroleum. Dann wird Nitritlösung und Jodkalium und unter Rühren Schwefelsäure zugefügt. Das freigemachte Jod wird mit Hyposulfit titrirt, es entspricht dem angewandten Nitrit und dem Sauerstoff. Deshalb titrirt man jetzt noch einmal mit derselben Menge Nitrit und die Differenz der beide Male verbrauchten Hyposulfitmengen entspricht dann dem Sauerstoff. *v. Lb.*

E. B. Truman. Ein Apparat zur Extraction und Bestimmung der im Wasser gelösten Gase<sup>2)</sup>. — Der Apparat, welcher hierzu dient, wird mit einer gemessenen Menge Wasser beschickt, nachdem er vorher leer gepumpt war, und werden dann aus dem Wasser zuerst bei gewöhnlicher, dann bei höherer Temperatur die gelösten Gase und die lose gebundene Kohlensäure durch Evacuiren entfernt. *Tr.*

A. Sclavo. Di un nuovo apparecchio per la presa dell'acqua a profondità<sup>3)</sup>. — Der neue Apparat gestattet, Wasserproben aus größerer Tiefe zu entnehmen, ohne dafs dieselben in den oberen Schichten mit der dort befindlichen Flüssigkeit sich mischen können. — Eine starke Eprouvette, an ihrem unteren Viertel im Durchmesser etwas eingeeengt, wird am offenen Ende zu einer sehr feinen Röhre ausgezogen, die zur Richtung des weiteren Theiles rechtwinkelig umgebogen ist und am Ende ein kleines Häkchen bildet. An der erwähnten Einschnürung ist ein Drahttring mit zwei Oesen befestigt, von denen die eine ein Bleigewicht zum Zwecke der Versenkung trägt, während die andere mit einem Faden in Verbindung steht, der nach aufwärts geht, und an welchem das beschriebene kleine Häkchen eingehängt ist.

<sup>1)</sup> Maandbl. naturw. 18, 72—73; Chem. Centr. 64, II, 546. — <sup>2)</sup> Chem. News 68, 302; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 225. — <sup>3)</sup> Laboratori scientifici della direzione di sanità 1892; Ref.: Hyg. Rundsch. 3, 199.

So armirt kann der Apparat versenkt werden, und hat er die gewünschte Tiefe erreicht, so wird längs des Fadens ein Bleigewicht herabgelassen, das die feine Röhre trifft, dieselbe an der Umknickungsstelle bricht und dadurch dem Wasser Eintritt in das Reagensglas gestattet. Wird der Apparat aus der Tiefe herausgezogen, so ist eine Vermischung des Inhaltes der Eprovette mit der Flüssigkeit in den oberen Schichten in Folge des hier herrschenden geringeren Druckes unmöglich. *Rh.*

S. Rideal u. H. Bult. Die Anwendung von Natriumsuperoxyd zur Wasseranalyse<sup>1)</sup>. — Bestimmt man den Ammoniakgehalt des Wassers mit Natriumsuperoxyd, so erhält man einen viel geringeren Werth, als wenn man mit Permanganatlösung behandelt. Das schon mit Natriumsuperoxyd behandelte Wasser ergiebt nach Zusatz von Permanganatlösung weitere Mengen von Ammoniak. Diese letztere Reaction erfolgt viel schneller, als wenn man sofort nur Permanganatlösung einwirken läßt. Verfasser glauben, daß man aus dem verschiedenen Verhalten des Stickstoffs gegen Natriumsuperoxyd und Permanganatlösung Schlüsse auf den Charakter der oxydirten Stickstoffverbindung ziehen kann. *Mt.*

H. Wefers Bettink. Harn im Trinkwasser<sup>2)</sup>. — Verfasser bedient sich, um Harn im Trinkwasser nachzuweisen, der von Griefs vorgeschlagenen p-Diazobenzolsulfosäure.  $\frac{1}{5000}$  Menschenharn und  $\frac{1}{50000}$  Pferdeharn geben mit dieser Säure noch eine deutliche gelborange Färbung. Welcher Bestandtheil des Harns diese Reaction bedingt, ist bisher noch unbekannt; Harnsäure, Hippursäure, Skatol, sowie die sonst noch bekannten Bestandtheile des Harns geben diese Reaction nicht, vielleicht sind phenolartige Stoffe die Ursache dieser Färbung. *Tr.*

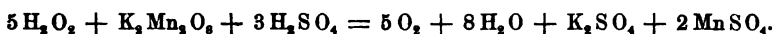
J. Polak. Die Ehrlich'sche Reaction auf Harn im Trinkwasser<sup>3)</sup>. — Die Reaction auf Harn und Trinkwasser-Gelbfärbung durch Diazobenzolsulfosäure ist nicht unbedingt verläßlich, denn alle phenolartigen Körper liefern diese Reaction. So zeigt z. B. Theerwasser diese Reaction am stärksten. *Vt.*

A. B. Griffiths. Ueber eine neue Methode zur bacteriologischen Prüfung von Wasser<sup>4)</sup>. — Da eine ausführliche Beschreibung dieser neuen Methode ohne Abbildung schwer verständlich ist, sei auf die Originalabhandlung, sowie ein Referat im Chem. Centr. verwiesen. *Tr.*

<sup>1)</sup> Chem. News 68, 190—191. — <sup>2)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm 5, 195—198; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 548. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 1106. — <sup>4)</sup> Chem. News 67, 234—236 und Chem. Centr. 64, II, 64.

G. Griggi. Nachweis von Wasserstoffhyperoxyd<sup>1)</sup>. — Man versetzt die betr. Flüssigkeiten mit geringen Mengen wässeriger Chromsäurelösung und schüttelt darauf mit Amylalkohol aus. Letzterer färbt sich bei Vorliegen des Hyperoxydes schön indigoblau. Der Amylalkohol bietet dem gewöhnlich zu gleichem Zwecke angewendeten Aether gegenüber den Vortheil dar, daß bei Anwendung des ersteren sich die Färbung länger erhält. *Br.*

F. Mörk. Schnelle Methode zur Prüfung des Wasserstoffhyperoxydes<sup>2)</sup>. — Das Verfahren gründet sich auf die Gleichung:



Man versetzt 500 ccm Wasser mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und so viel Permanganatlösung, daß das Gemisch eine deutliche Färbung annimmt, fügt 5 ccm der Hyperoxydlösung und dann so lange von einer titrirten Permanganatlösung (2,625 g im Liter) hinzu, bis die rothe Färbung nicht mehr verschwindet.

*Br.*

A. Campbell Stark. Notes on some proposed new tests: Test for peroxide of hydrogen<sup>3)</sup>. — Durch L. Crismer ist als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd eine 10proc. Ammoniummolybdatlösung, mit etwas Citronensäure versetzt, empfohlen worden. Dieses Reagens besitzt aber keine Vortheile gegenüber den schon bekannten. Die Chromreaction tritt schon ein bei einem Gehalt von 0,226 mg Wasserstoffsuperoxyd in der Lösung, während Crismer's Reagens eine so geringe Menge nicht deutlich anzeigt. — Zur Prüfung der Lösung auf Wasserstoffsuperoxyd überschichtet man die Lösung mit Aether und wenigen Tropfen einer Chromsäurelösung. Nach vorsichtigem Umschütteln tritt die blaue Farbe im Aether auf. — Im käuflichen Paraldehyd ist gewöhnlich Wasserstoffsuperoxyd enthalten.

*Mt.*

Schwefel. — F. Emich. Zum mikrochemischen Nachweis des Schwefels<sup>4)</sup>. — Zum Nachweis von freiem oder an Metalle gebundenem Schwefel in Form von Gyps bedient man sich mit Vortheil gasförmiger Reagentien, besonders des Bromdampfes als Oxydationsmittel. Die zu prüfende Probe wird im gut zerkleinerten Zustande mit etwas Chlorcalciumlösung (Concentration: 5 bis 25 Proc.) benetzt und Bromdämpfen ausgesetzt, indem man den Objectträger mit dem Tropfen nach abwärts auf eine gesättigtes Bromwasser enthaltende Flasche legt. Dabei verwandelt

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 131. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 950. — <sup>3)</sup> Pharm. J. 52, 757. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 163—167

sich der Schwefel unter vorübergehender Bildung von Bromsulfid in Schwefelsäure, welche mit dem Chlorcalcium die charakteristischen Gypsnadeln erzeugt. Je nach der Form, in welcher der Schwefel vorhanden ist, verläuft die Oxydation schneller oder langsamer. Es läßt sich ein Fünftausendstel eines Milligramms Schwefel noch mit Sicherheit nachweisen. Das Verfahren ist bei anorganischen Kunstproducten, Mineralien und organischen Verbindungen erprobt worden. *Hf.*

Franz Meyer. Zur Schwefelbestimmung in regenerirter Gasreinigungsmasse<sup>1)</sup>. — Verfasser bringt 2 bis 3 g der getrockneten, in ein Filter eingewickelten Reinigungsmasse in ein leeres Chlorcalciumrohr, das einerseits mit einem Rückflusskühler, andererseits mit einem Kölbchen, das 20 bis 30 ccm Schwefelkohlenstoff enthält, verbunden ist und zieht die Masse mit dem Lösungsmittel aus, indem er eine halbe bis eine Stunde auf dem Wasserbade bei 80° digerirt. An Stelle des Chlorcalciumrohres kann natürlich auch ein Soxhlet-Apparat verwendet werden. Der Abdampfdruckstand des Schwefelkohlenstoffauszuges wird dann mittelst rauchender Salpetersäure unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat oxydirt, die Salpetersäure mit Salzsäure abgeraucht und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. *Br.*

F. Hundeshagen. Zur Bestimmung des Schwefels nach Eschka<sup>2)</sup>. — Verfasser bestätigt seine Angabe<sup>3)</sup>, daß bei der Bestimmung des Schwefels in Braunkohlen nach dem Verfahren von Eschka erheblich zu niedrige Werthe gefunden werden können. Man muß die Braunkohle vor der Verbrennung mit einem Gemisch von Magnesia und Pottasche, nicht aber von ersterer und Soda versetzen, um richtige Resultate zu erhalten. Bei der Analyse von Steinkohlen genügt dagegen das Eschka'sche Gemisch von Magnesia und Soda fast immer, um Schwefelverluste zu vermeiden. *Br.*

L. Marchlewski. Kritische Studien über Schwefelbestimmungsmethoden<sup>4)</sup>. — Die Arbeit giebt eine kritische Uebersicht über Methoden, welche die Bestimmung höherer Sulfide bezwecken. Es sind geprüft die Methoden von Gröger und Sauer, sowie die Gröger-Treadwell'sche Methode. Zur Bestimmung des Schwefels in sauerstoffhaltigen Verbindungen wurde das Verfahren von Klobukow eingehender geprüft, sowie die malsanalytische

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 1319. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 454. — <sup>3)</sup> Daselbst 16, 1070. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 403—411.

Bestimmung von Föhr. Verfasser kommt hierbei zu folgendem Ergebniss. Die Methode von Gröger im Sinne eines technisch-commerciellen Verfahrens zur Beurtheilung des Pyritwerthes ist nicht brauchbar, auch ist die Methode ohne Weiteres für die Bestimmung von Schwefel in Bleisulfat und analogen Sulfaten nicht zu verwerthen. Die Gröger-Treadwell'sche Methode leistet für gewisse Zwecke, z. B. für Pyrite, sehr gute Dienste. Die Sauer'sche Methode ist ziemlich umständlich und kann wohl kaum mit der in Schwefelsäurefabriken angewandten Lunge'schen concurriren. Für Pyrite, die noch andere Schwefelverbindungen enthalten, die nicht flüchtig, aber löslich sind (Calciumsulfat), eignet sich die Sauer'sche und die Treadwell'sche Methode (Ber. 25, 2377). Die Klobukow'sche Methode hat nach Ansicht des Verfassers keinen Werth, die Methode von Föhr gab keine genauen Resultate.

*Tr.*

Wilh. Schindler. Beitrag zur Schwefelbestimmung im Eisen nach der Schwefelwasserstoffmethode<sup>1)</sup>. — C. Meinecke hatte behauptet, dafs durch Salzsäure nur in den seltensten Fällen sämmtlicher Schwefel aus Eisen als Schwefelwasserstoff entbunden wird. Verfasser hat deshalb die verschiedenen Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob es nöthig sei, auch noch den in Salzsäure unlöslichen Rückstand auf Gehalt an Schwefel zu prüfen. Seine Resultate zeigen, dafs thatsächlich aller Schwefel durch Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 aus dem Eisen entbunden wird. Die abweichenden Resultate C. Meinecke's sind auf den Gebrauch einer schwächeren Salzsäure vom spec. Gew. 1,10 zurückzuführen.

*Mt.*

H. A. Hooper. Eine neue Methode zur schnellen Bestimmung des Schwefels in Stahl, Roheisen u. s. w.<sup>2)</sup>. — Man behandelt Stahl, Roheisen u. s. w. mit verdünnter Salzsäure, läfst den austretenden Schwefelwasserstoff durch Natronlauge absorbiren und titirt das entstandene Natriumsulfhydrat mit einer Bleinitratlösung von bekanntem Gehalte.

*Brt.*

H. L. Payne. Bestimmung von Schwefel im Eisen<sup>3)</sup>. — Man löst das Metall in Säure, fängt dann den austretenden Schwefelwasserstoff in Kalilauge auf und titirt mit Jodlösung. Verfasser giebt an, wie man auf einfache Weise eine Jodlösung von bekannter Stärke erhalten kann.

*Brt.*

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 11—12. — <sup>2)</sup> Chem. News 68, 191. —

<sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 117.

G. Craig. Ueber die Bestimmung des Schwefels<sup>1)</sup>. — Der Verfasser behandelt *Stahl* und *Roheisen* zur Bestimmung ihres Gehaltes an Schwefel mit Salzsäure, fängt den entweichenden Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Wasserstoffhyperoxydlösung auf, säuert an und fällt die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. *Pyrite* erhitzt man mit reinem Zinkstaub, wobei die etwa gegenwärtigen Sulfate nicht reducirt werden, fängt den austretenden Schwefelwasserstoff in Natronlauge auf, fügt Eisenchlorid hinzu, säuert mit Salzsäure an und titirt das entstandene Eisenchlorür mit Bichromat. *Br.*

L. Schneider. Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles<sup>2)</sup>. — Man fängt behufs der Bestimmung des *Schwefels* im *Stahl* den beim Lösen des letzteren in Salzsäure auftretenden Schwefelwasserstoff in einer Lösung von Kaliumpermanganat auf. Nach dem Kochen der letzteren mit Salzsäure fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus. Aus dem Filtrate läßt sich das *Arsen* mit Hülfe von Schwefelwasserstoff abscheiden. Um das *Silicium* zu bestimmen, wird die salzsaure Lösung nebst dem unlöslichen Theile des Stahles mit Schwefelsäure verdampft, der Rückstand bis zum Auftreten von Dämpfen der letzteren Säure erhitzt, sodann mit Wasser vollständig ausgekocht, der unlösliche Theil geglüht und gewogen, schließlic mit Hülfe von Flußsäure auf Reinheit geprüft. *Br.*

E. M. Zur Schwefelbestimmung nach der Brommethode<sup>3)</sup>. — Verfasser hat den Blum'schen Apparat<sup>4)</sup> derart modificirt, daß die abziehenden Gase leichter entweichen, die Füllung bequemer geschehen kann, und der ganze Apparat grössere Stabilität erreicht. Der Apparat ist von C. Gerhardt (Marquart's Lager chemischer Utensilien), Bonn a. Rh., zu beziehen. *Rh.*

Im Laboratorium der Rombacher Hütte<sup>5)</sup> wird ein *verbesserter Blum'scher Apparat* bei der Schwefelbestimmung im Eisen verwendet. *Wt.*

Frank L. Crobaugh. Cadmiumchlorid als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff<sup>6)</sup>. — 2 bis 3 ccm einer Lösung von 20 g Cadmiumchlorid in 500 ccm Wasser und 500 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,90 reichen hin, um den Schwefelwasserstoff zu absorbiren, welcher bei der Analyse von 5 g Bessemerstahl entwickelt

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 3, 237 (Ref.). — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 623; Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 702. — <sup>3)</sup> Stahl u. Eisen 13, 686. — <sup>4)</sup> JB. f. 1892, S. 1936. — <sup>5)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 608. — <sup>6)</sup> Chem. Centr. 64, II, 337 oder J. analyt. and appl. Chem. 7, 280—282.

wird. Die Gasblasen brauchen nur eine Schicht von zwei Zoll zu durchstreichen. *v. Lb.*

D. Vitali. Mafsanalytische Bestimmung der löslichen Sulfide<sup>1)</sup>. — Man titirt lösliche Sulfide unter Zusatz von Phenolphthalein mit  $\frac{1}{10}$ -normaler Zinksulfatlösung bis zur Entfärbung. Wenn Carbonate zugegen sind, so fällt man diese durch Chlorbaryum und titirt das Filtrat mit essigsaurem Zink. Bei Gegenwart von freiem Schwefelwasserstoff titirt man diesen und die Sulfide zusammen mit Jodlösung, verjagt dann ersteren bei einer weiteren Probe durch Kochen und titirt die Sulfide. *Brt.*

C. Luckow. Unterschweifigsaures Natrium und übermangansaures Kalium<sup>2)</sup>. — Verfasser zeigt durch eine Reihe von Versuchen, daß die Oxydation des unterschweifigsauren Natriums durch übermangansaures Kalium sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung nach bestimmten Regeln in gleicher Weise verläuft und daß sie zu mafsanalytischen Zwecken benutzt werden kann. Bei dieser Oxydation wird aber nicht aller Schwefel des unterschweifigsauren Natriums zu Schwefelsäure oxydirt, sondern auf zwei Schwefelatome werden nur 5 At. Sauerstoff verbraucht. Es wird nämlich das unterschweifigsaure Natrium in sauren und alkalischen Lösungen durch übermangansaures Kalium in schwefelsaures und unterschweifelsaures Natrium verwandelt, und läßt sich das letztgenannte Salz mittelst Chlorbaryum als lösliches unterschweifelsaures Baryum isoliren. *Tr.*

J. K. Mafsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure<sup>3)</sup>. — Um diese im Wasser auszuführen, kocht Verfasser eine Viertelstunde lang, fügt Chlorbaryumlösung und eine Auflösung von chromsaurem Kalium-Ammonium hinzu, filtrirt, wäscht etwas nach, setzt zum Filtrat Jodkalium und Salzsäure und titirt das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat. Da gemessene Volumina der Auflösungen von Chlorbaryum und des Chromates zur Anwendung gelangen und die Gehalte dieser Lösungen bekannt sind, so ergibt sich, wie viel Chlorbaryum nicht durch die Sulfate, sondern erst durch das Chromat zersetzt worden ist. Man kann daher die Menge der Sulfate berechnen. Das Princip des Verfahrens ist kein neues. *Brt.*

P. Soltsien. Zur mafsanalytischen Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure<sup>4)</sup>. — Verfasser bemerkt, daß seine Methode<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 3, 238 (Ref.). — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 53—57. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 581; Pharm. Zeitg. 38, 86—87. — <sup>4)</sup> Dasselbst. — <sup>5)</sup> JB. f. 1890, S. 2435.



zur Bestimmung der gebundenen *Schwefelsäure im Wasser* einfacher sei als die vorstehende. Bei der gravimetrischen Bestimmung der Schwefelsäure in Wässern setze man etwas Benzoösäurelösung hinzu, um ein klares Filtriren zu erleichtern. *Brt.*

**Stickstoff.** — L. Lang. Zur Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgas<sup>1)</sup>. — Man mißt 20 ccm Leuchtgas in einer Bunte'schen Bürette ab, setzt 125 ccm Luft zu, explodirt in der Hempel'schen Explosionspipette, absorbirt die Kohlensäure und den Sauerstoff und zieht von dem abgelesenen Volumen Stickstoff das aus dem zugesetzten Luftvolum berechnete Stickstoffvolumen ab. *Vl.*

Zur Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose hat E. von Keufslers<sup>2)</sup> das von Hefs modificirte Verfahren weiter geändert und bedient sich eines Hofmann'schen Eudiometers, dessen eines spitzen Ende trichterförmig erweitert ist. Er wägt in einer Hülse von Cigarettenpapier 0,15 bis 0,16 g Nitrocellulose ab und wirft die zusammengebogene Patrone so ein, daß sie in den eingetheilten Schenkel des Apparates zu liegen kommt. Die nähere Handhabung des Apparates ist in der Originalabhandlung nachzusehen. Durch Keufslers's Verfahren sind Verluste an Stickoxyd ausgeschlossen; auch ist Luftzutritt unmöglich gemacht und die Schwefelsäuremenge ist auf ein Minimum gebracht. Das von Kulo u. Co. in St. Petersburg erhaltene Cigarettenpapier war ohne Klebstoff dargestellt und entwickelt mit Quecksilber und Schwefelsäure keine Gase. *Cr.*

L. L. de Koninck. Zum Nachweis des Ammoniaks mit Nefslers'schem Reagens<sup>3)</sup>. — Verfasser hat die Beobachtung gemacht, daß das für Ammoniak so empfindliche Nefslers'sche Reagens in alkoholischen Lösungen keinen gelbbraunen Niederschlag, ja nicht einmal eine Färbung hervorruft. Die Bohlrig'sche Reaction mit Quecksilberchlorid wird durch Alkohol nicht verhindert. *Mt.*

B. Neumann. Zum Nachweis des Ammoniaks mit Nefslers'schem Reagens<sup>4)</sup>. — L. L. de Koninck hat angegeben, daß er mit Nefslers'schem Reagens in alkoholischen Lösungen keinen Niederschlag und nicht einmal eine Färbung erhalten hat. Daraufhin hat Verfasser Versuche mit alkoholischen Lösungen angestellt und ermittelt, daß die Empfindlichkeit der Reaction durch die Anwesenheit von Alkohol fast gar nicht gemindert wird. Er erklärt das Ausbleiben der Reaction bei den Versuchen L. L. de

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 773; J. f. Gasbel. 36, 493—494. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 51. — <sup>3)</sup> Daselbst, S. 188. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 17, 880.

Koninck's damit, daß nicht frisch bereitetes Nefslers'sches Reagens benutzt wurde.

*Mt.*

E. Henry. Bestimmung des Ammoniaks im Ammoniakwasser der Gasfabriken oder in Flüssigkeiten, welche Sulfide oder Cyanide enthalten, unter Anwendung von Lackmus als Indicator <sup>1)</sup>. — Es wird hervorgehoben, daß bei der Untersuchung solcher Flüssigkeiten durch Destillation der letzteren mit Alkali und Titrirung des Destillates in Gegenwart von Lackmus dieser Farbstoff durch mit übergehenden Schwefel- und Cyanwasserstoff reducirt wird. Um diesen Mißstand bei den Titrirungen zu vermeiden, fällt man die alkalische Flüssigkeit vor der Destillation mit Bleiessig aus.

*Brt.*

Der von Fr. Stolba <sup>2)</sup> construirte *Apparat zur Bestimmung von Ammoniak* durch Destillation besteht aus einem geräumigen Kolben, welcher mittelst eines Kautschukstopfens mit einem kugelförmigen Uebersteigrohr verbunden ist. Dasselbe verhindert das Uebersteigen von Lauge in das Destillat, läßt nur Ammoniak und den Wasserdampf frei übergehen und enthält inwendig eine breitere Ableitungsröhre, die mit einem U-förmig gebogenen Aufnahmerohr für das Ammoniak verbunden ist, welches mit Wasser oder titrirter Säure beschickt wird.

*Wt.*

Julius Petersen. Ueber die quantitative Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen <sup>3)</sup>. — Verfasser beschreibt zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins, die beide auf dessen reducirenden Eigenschaften beruhen. Nach der ersten Methode wird Hydrazin durch Fehling'sche Lösung oxydirt und der hierbei nach der Gleichung  $N_2H_4 + O_2 = N_2 + 2H_2O$  in Freiheit gesetzte Stickstoff in einem Eudiometerrohr aufgefangen und gemessen. Nach der zweiten Methode wird Kaliumpermanganat als oxydirendes Mittel verwendet. Die Reaction verläuft hierbei nach der complicirten Gleichung  $17N_2H_4 + 13O = 13H_2O + 14NH_3 + 10N_2$ , deren Richtigkeit durch Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs und des gebildeten Stickstoffs und Ammoniaks erwiesen wurde. Die Oxydation wird bei 60 bis 70° in ca. 10 proc. schwefelsaurer Lösung ausgeführt und das Permanganat mit Oxalsäure zurücktitirt. Der Schwefelsäuregehalt darf 12 Proc. nicht überschreiten, da sonst in der Wärme eine Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat stattfindet, und auch das Hydrazin dann ein anderes (stärkeres) Reductions-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 1018. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 111 (Rep.). — <sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 5, 1—7.

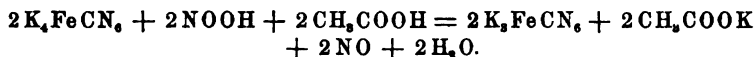
vermögen besitzt. Bei einer geringeren Menge Schwefelsäure scheiden sich andererseits Manganoxyde aus. *Br.*

A. Angeli. *Neue Hydroxylaminreaction*<sup>1)</sup>. — Angeli fand, daß Hydroxylamin und seine Salze in neutraler Lösung auf Zusatz einiger Tropfen Nitroprussidnatrium, nachdem die Lösung stark alkalisch gemacht ist, eine schöne fuchsinrothe Färbung geben, welche Färbung Hydrazin nicht giebt. Phenylhydrazin giebt nur eine beim Erhitzen verschwindende, rosenrothe Färbung. Auch die anderen anorganischen, reducirenden Verbindungen geben diese Färbung nicht. Die Reaction ist sehr empfindlich, nur muß dabei ein Ueberschuß an Ammoniaksalz vermieden werden. *Wt.*

A. Jolles. Ueber den Nachweis von Nitriten im Harn<sup>2)</sup>. — Die Nitrite entstehen zuweilen in Harnen, die durch saure Gährung getrübt sind. Der Grund, warum nicht in jedem, in saure Gährung übergegangenen, salpetersäurehaltigen Harn Nitrite anzutreffen sind, ist bisher unbekannt. Jodkaliumstärkelösung und Schwefelsäure sind zur Nitritreaction deshalb nicht zu verwenden, weil sowohl normale wie auch pathologische Harnbestandtheile Jod aufnehmen. Will man qualitativ Nitrit im Harn nachweisen, so empfiehlt sich 1. die Probe mit Sulfanilsäure und schwefelsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin, mittelst deren in 100 ccm Harn noch 0,000032 g  $N_2O_3$  erkannt werden, 2. die Schäffer'sche Probe mit Ferrocyankalium und Essigsäure, die für 100 ccm Harn noch den Nachweis von 0,000045 g gestattet. Zur annähernd quantitativen Bestimmung kann man die colorimetrische Bestimmung nach Trommsdorff mittelst Zinkjodidstärkelösung verwenden, doch muß man den Harn entfärben und die Bestimmung rasch ausführen. Die Deventer'sche Methode kann Verfasser nicht empfehlen. *Tr.*

Ch. M. van Deventer. Ueber eine wenig bekannte Reaction auf Nitrite und ihre Anwendungen<sup>3)</sup>. — Verfasser giebt eine Erklärung für die sog. Schäffer'sche Reaction, die darin besteht, daß, wenn man zu einer sehr verdünnten Kaliumnitritlösung einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung und dann ein wenig Essigsäure giebt, sich die Flüssigkeit intensiv gelb färbt. Es beruht dies auf einer Oxydation von gelbem zu rothem Blutlaugensalz durch salpetrige Säure unter Nebenbildung von Stickoxyd. Der Proceß wird durch nachstehende Gleichung veranschaulicht:

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, II, 102. — <sup>2)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 663. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 589—593 und 958—959.



Das Stickoxyd wird quantitativ nach der obigen Gleichung gebildet. Man kann auf diese Weise Stickoxyd darstellen, wenn man einen Gasbehälter mit Chlornatriumlösung füllt und hinter einander starke Ferrocyaniumlösung, Essigsäure und Nitritlösung einfließen läßt. Die Reaction tritt unmittelbar ein; aus 1 g Kaliumnitrit erhält man 200 ccm Stickoxyd. Da die Löslichkeit des Stickoxyds in Salzlösungen 3 Proc. beträgt, so kann natürlich die Gasentwicklung nur bis zu gewissen Grenzen beobachtet werden. Nach Versuchen des Verfassers trat dieselbe noch ein, wenn das Gesamtvolumen von Nitritlösung, Ferrocyanium und Essigsäure 20 ccm beträgt und ca. 4 mg Kaliumnitrit enthielt. Man kann somit bei nicht zu geringer Concentration die Nitrite in der Kälte neben Nitraten nachweisen. Verfasser beschreibt noch eine quantitative Bestimmung. Er läßt in ein mit Ferrocyaniumlösung gefülltes Eudiometer die Nitritlösung, dann Essigsäure und schließlich wieder Ferrocyaniumlösung einfließen, schüttelt dann etwa 20 Minuten, ohne das Eudiometer aus dem Untersatz zu nehmen, und verdrängt dann mit Wasser die Ferrocyaniumlösung. Man reducirt dann das abgelesene Volumen und berücksichtigt hierbei die Löslichkeit des Stickoxyds in Wasser (5 Proc.). *Tr.*

Ch. M. van Deventer und B. H. Jürgens. Ueber die Anwendung der Schäffer'schen Nitritreaction auf die Untersuchung des Trinkwassers<sup>1)</sup>. — Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende: Die Schäffer'sche Nitritreaction steht an Empfindlichkeit der Jodkaliumstärkereaction nicht nach; dabei giebt erstere in geringerem Grade Anlaß zur falschen Beurtheilung der Erscheinungen, indem sie weit weniger beeinflusst wird von Wasserstoffsuperoxyd und von gelöster und atmosphärischer Luft. Das Arbeiten mit großen Mengen Wasser bei sorgfältiger Luftabspernung ist sehr zu empfehlen; auch soll man nie unterlassen, Controlversuche mit reinem Wasser anzustellen. Auch scheint die Gegenwart von organischen Substanzen die Schäffer'sche Reaction nicht so sehr zu beeinflussen, wie die Jodkaliumstärkereaction. *Tr.*

Max Bleisch. Ueber einige Fehlerquellen bei Anstellung der Cholerarothreaction und ihre Vermeidung<sup>2)</sup>. — Die für die Diagnose der Cholerabacillen so wichtige Indolreaction entsteht

<sup>1)</sup> Ber. 26, 932—939. — <sup>2)</sup> Zeitschr. f. Hyg. 14, 103—115; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 92—98.

nicht immer auf Zusatz von Schwefelsäure zu Cholerapepton-culturen. Die für das Zustandekommen der Cholera-*roth*reaction neben Indol nothwendigen Nitrite werden durch die Cholera-bakterien selbst in der Hauptsache aus den in dem Nährmedium enthaltenen Nitraten gebildet. Auch in den Peptonkochsalz-lösungen, in denen Nitrate sich durch Diphenylamin nicht nachweisen lassen, können durch die Cholera-bakterien Nitrite gebildet werden, doch in so geringer Menge, dafs sie allein für das Zustandekommen der „*Roth*reaction“ ohne Einflufs bleiben. Ein Ueberschufs von Nitriten verhindert gleichfalls die Reaction, auch kann die Reaction ausbleiben, wenn durch die Zersetzung des Nährmediums eine bedingte mangelhafte, bezw. verzögerte Indolbildung eintritt. Auf der anderen Seite kann die Verwendung nitrihaltiger Nährmedien oder Säuren eine Cholera-*roth*reaction vortäuschen. Der Gehalt der Fleischpeptonbouillon an den zur Reaction nothwendigen Stoffen, besonders an Nitraten, ist so wenig constant, dafs in Rücksicht auf die hieraus entstehenden Fehlerquellen sich dieselbe zur Verwendung als Nährmedium bei Anstellung von Cholera-*roth*reaction zu diagnostischen Zwecken nicht eignet. Reine Peptonkochsalzlösungen mit der zur Reaction nothwendigen Menge von Nitraten verdienen deshalb den Vorzug. Man mufs ferner auch nitritfreie Säuren, insbesondere Schwefelsäure, bei dieser Reaction verwenden. Das geeignetste Nährmedium für diese Reaction ist ein 2½ proc. Witte'sches Pepton, das noch 0,5 g reinstes Chlornatrium und 30 Tropfen Kalium-nitratlösung (0,08 auf 100) enthält. Die Lösung wird gekocht, filtrirt und sterilisirt.

*Tr.*

J. Stoklasa. Beitrag zur Bestimmung des Stickstoffs im Kali-Natron-Salpeter und in Salpetersäure<sup>1)</sup>. — Der Verfasser hat seine Erfahrungen über die Methoden zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten und in der Salpetersäure mitgetheilt. Mehrere jener Methoden geben gute Resultate, indessen empfiehlt sich seiner Einfachheit halber am meisten das Verfahren von Lunge mit dem Nitrometer.

*Brt.*

Charlotte F. Roberts. Ueber die Reduction von Salpetersäure durch Ferrosalze<sup>2)</sup>. — Bei der Anwendung der gebräuchlichen Methode zur Bestimmung der Salpetersäure, nach der das bei der Einwirkung von Ferrosalzen in saurer Lösung gebildete Stickoxyd über Kalilauge gemessen wird, erhält man immer zu niedrige Resultate. In dem Apparate ist stets Luft anwesend,

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 161. — <sup>2)</sup> Sill. Am. J. 46, 126—134.

die durch Kohlensäure nicht vollständig verdrängt wird. Darauf kann aber der Fehler nicht zurückgeführt werden, denn, obwohl 1 Vol. Sauerstoff 4 Vol. Stickoxyd in salpetrige Säure überführt, die von der Kalilauge absorbiert wird, so treten doch dafür 4 Vol. Luftstickstoff an seine Stelle. Ist aber in der Absorptionsflüssigkeit selbst Luft gelöst, so ist der Verlust von Stickoxyd erklärlich, da der Sauerstoff der gelösten Luft Stickoxyd oxydirt, ohne dafs dafür ein Ersatz eintritt. — Verfasserin erhielt genaue Resultate, wenn sie das Gas, bevor es gemessen wurde, durch Jodkalium leitete. Ist eine geringe Menge Luft im Apparat, so wird das gebildete Stickstofftrioxyd durch Jodkalium wieder zu Stickoxyd reducirt und ein etwas zu großes Gasvolumen erhalten. Der Fehler wird aber ausgeglichen, weil sich etwas Stickoxyd in Kalilauge löst. Es ist zu empfehlen, die Bestimmung, wegen der Löslichkeit des Stickoxyds in Kalilauge, möglichst schnell auszuführen. Wird Jodkalium eingeschaltet, so erhält man immer genaue Resultate, selbst wenn das Eisenchlorür nur in geringem Ueberschuß zugegen ist. *Mt.*

Charlotte F. Roberts. Ueber die Bestimmung von Chloraten und Nitraten und von Nitriten und Nitraten in einer Operation<sup>1)</sup>. — Durch Vereinigung der Methode von Gooch und Grüner zur Bestimmung der Chlorate und der von der Verfasserin angegebenen Methode zur Bestimmung der Nitrate ist es möglich, gleichzeitig beide Säuren zu bestimmen. Man leitet in den Apparat Kohlensäure, bis alle Luft verdrängt ist, läßt Manganchlorür und Salzsäure auf das Gemenge von Chloraten und Nitraten wirken und leitet das entwickelte Gasgemenge in Jodkaliumlösung. Chlor macht die äquivalente Menge Jod frei. Das freie Jod wird durch Titration ermittelt. Das Stickoxyd geht durch die Jodkaliumlösung hindurch und wird gemessen. Aus seiner Menge berechnet man die Menge des vorliegenden Nitrats, zieht von dem Gesamt-Jod die dem Nitrat entsprechende Menge ab und erhält aus dem Rest des Jods die Chloratmenge. — Auf gleiche Weise lassen sich Nitrite und Nitrate neben einander bestimmen. Beide geben, mit Salzsäure und Manganchlorür behandelt, Stickoxyd und Chlor, das wieder aus Jodkalium Jod frei macht. Setzt man den gefundenen Werth für Stickoxyd =  $a$ , für Jod =  $b$ , den vorhandenen Werth von  $\text{HNO}_3 = x$ , von  $\text{HNO}_2 = y$ , so ist:

$$\frac{30}{63} x + \frac{30}{47} y = a \text{ und } \frac{379,5}{63} x + \frac{126,5}{47} y = b,$$

<sup>1)</sup> Sill. Am. J. 46, 231—235.

woraus sich ergibt:

$$x = 0,249 b - 1,049 a$$

$$y = 2,35 a - 0,186 b.$$

Trotzdem die erhaltenen Resultate beträchtliche Abweichungen zeigen, scheint die Methode doch ihrer Einfachheit wegen für manche technische Zwecke empfehlenswerth zu sein. *Mt.*

K. Schenke. Stickstoffbestimmung in Nitraten, sowie eine neue einfache Modification zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs in Gemischen von Nitraten mit organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen<sup>1)</sup>. — Nach einer Zusammenstellung der verschiedenen Stickstoffbestimmungsmethoden in Nitraten, und einer experimentellen Prüfung der Methoden von Schlösing (Ann. Chem. [3] 40, 479; J. pr. Chem. 62, 142), deren Modificationen von Glaser (Zeitschr. anal. Chem. 31, 285) und Wagner, der Methode von Jodlbauer (Chem. Centr. 14, 433), Jodlbauer-Förster (Chemikerzeit. 13, 15, 229), Scovell-Gunning (Chem. News 66, 227), Kühn (Landw. Vers.-Stat. 41, 370) und Ulsch kommt der Verfasser zu dem Ergebniss, dafs die letzte von all diesen Methoden in Bezug auf Einfachheit, Schnelligkeit der Ausführung und Sicherheit der Resultate vor allen anderen den Vorzug verdient. Es ist aber erforderlich, die folgenden von ihm ausprobirten Bedingungen innezuhalten: man löst 20 g Natronsalpeter in 1 Liter Wasser, versetzt 25 ccm = 0,5 g  $\text{NaNO}_3$  in einem Destillationskolben mit 4 g Ferrum hydrog. reductum und 12 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,35, erhitzt kurze Zeit bis zum Sieden, setzt 50 ccm Wasser und 25 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,3 hinzu, destillirt das gebildete Ammoniak in gemessene Schwefelsäure und titirt mit Barytwasser. Für die Bestimmung des Stickstoffs in einem Gemisch von Nitraten mit anorganischen und organischen stickstoffhaltigen Körpern eignet sich am besten, wie Verfasser findet, eine Combination der Methoden von Ulsch und Kjeldahl. Je nach dem Stickstoffgehalt wägt man ein oder mehrere Gramm des Gemenges ab, bringt sie in einen Aufschliessungskolben von Hartglas von circa 300 ccm Inhalt, spritzt Wasser bis zur breiartigen Consistenz hinzu, fügt je nach der Menge des vorhandenen Salpeterstickstoffs 1 bis 4 g Ferrum hydrog. reductum und 5 bis 10 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,35 zu und erhitzt bis zur Beendigung der Reduction. Hierauf giebt man ein wenig Kupferoxyd und circa 15 ccm concentrirte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, die 200 g Phosphor-

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 977—979.

säureanhydrid auf 1 Liter concentrirte Schwefelsäure enthält und erhitzt wieder bis zum Auftreten der Grünfärbung, welche das Ende der Reaction anzeigt. Nach beendeter Zersetzung wird das Ammoniak unter Zusatz von gekörntem Zink abdestillirt. Die Gegenwart von Chloriden ist bei diesem Verfahren nicht nachtheilig. Ein Vergleich dieser Methode mit der Jodlbauer'schen und Scovell-Gunning'schen ergab eine ganz gute Uebereinstimmung.

Br.

Theodor F. Schmitt. Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter und Salpetergemischen durch Reduction der Salpetersäure <sup>1)</sup>. — Der Verfasser hat seine bereits früher veröffentlichte Methode folgendermassen modificirt: 10 g Nitrat werden zu 500 ccm gelöst; in einen Rundkolben von 750 ccm Inhalt werden 10 ccm Eisessig und 8 bis 10 g des Gemisches des Zinks und Eisens (letzteres am besten Ferrum pulv. subt. von Merk) gegeben, während man 25 ccm der Lösung entsprechend 0,5 g Substanz aus einer Pipette mit sehr engem Ausflus zu laufen läßt. Der Rest der Manipulationen ist nach dem Kjeldahl'schen Verfahren auszuführen.

v. Lb.

Konrad Wedemeyer. Beitrag zur Stickstoffbestimmung in Nitraten nach der Schmitt'schen Methode <sup>2)</sup>. — Der Verfasser ändert die Schmitt'sche Methode folgendermassen ab: 10 ccm Eisessig und 10 g eines innigen Gemisches gleicher Theile feuchten Eisen- und Zinkpulvers mit 25 g Wasser werden in einen 1500 ccm fassenden Kolben geschüttet, welcher durch einen Trichter mit langem, engem Rohr verschlossen ist. In diesen Trichter wird die Substanz gebracht und mit Wasser in den Kolben gespült. Die Reduction wird durch Schwenken befördert; auch kann man erwärmen. Das entstandene Ammoniak wird dann wie gewöhnlich bestimmt.

v. Lb.

F. Robineau und G. Rollin. Ueber die Gegenwart von Ammoniak im Zinkstaub <sup>3)</sup>. — Es ist zu beachten, daß der Zinkstaub stets Ammoniak enthält, und zwar theils in freiem Zustande, theils als Ammoniumsalze. Der mit verdünnter Schwefelsäure von diesen Verbindungen befreite und dann bei Ausschluss von Ammoniak getrocknete Staub wird nach einiger Zeit wieder ammoniakhaltig. Aus diesen Gründen sollte man den Zinkstaub mit verdünnter Schwefelsäure reinigen, direct bevor man ihn

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 173. — <sup>2)</sup> Arch. Pharm. 231, 372—376. — <sup>3)</sup> Monit. scientif. [4] 7, I, 138.



bei der *Stickstoffbestimmung* in *Nitraten* zu deren Reduction verwendet. Br.

M. Märcker. Ueber die directe Bestimmung des Stickstoffs im Chilisalpeter <sup>1)</sup>. — Er rath an, im Chilisalpeter den Stickstoff direct nach der Methode von G. Kühn zu bestimmen. Br.

L. Cantoni. Beitrag zur Analyse der Düngemittel <sup>2)</sup>. — Die Methode des Verfassers beruht darauf, das Ammoniumnitrat beim Erwärmen mit Alkalien Ammoniak abspaltet und das Salpetersäure und die Alkalinitrate beim Erhitzen mit Kalilauge unter Zusatz von Zinkstaub ebenfalls Ammoniak liefern. Das in beiden Fällen entstandene Ammoniak wird durch Auffangen in Schwefelsäure und Titriren bestimmt. Versuche, die Verfasser mit Ammoniumnitrat anstellte, gaben annähernd gute Resultate. Um diese Methode für Düngemittel zu verwenden, werden 20 g desselben mit 1 Liter Wasser ausgezogen und wird ein abgemessener Theil der Lösung mit Natronlauge destillirt. Nach Beendigung der Ammoniakentwicklung entfernt man einen Augenblick die Flamme, giebt möglichst rasch Zinkstaub hinzu und destillirt das von Neuem entwickelte Ammoniak ab. Wenn die Methode auch nicht sehr genau ist, so liefert sie doch für die Praxis der Düngemittel ausreichende Resultate. Tr.

Hippolyte Gruener. On the jodometrie determination of nitrates <sup>3)</sup>. — Erwärmt man syrupöse Phosphorsäure mit Jodkaliumlösung und Nitraten, so werden letztere nach folgender Gleichung reducirt:  $2 \text{HNO}_3 + 6 \text{HJ} = 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO} + 3 \text{J}_2$ . Zu diesem Zwecke bringt man 0,05 g Kaliumnitrat in eine Retorte, durch die ein Kohlensäurestrom geht, und welche einen Erlenmeyerkolben als Vorlage hat, und fügt 0,5 g Jodkalium und 17 bis 20 ccm Phosphorsäure (spec. Gew. 1,43) zu. Die Vorlage enthält  $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenigsäurelösung mit überschüssigem Natriumbicarbonat. Man kocht bis zur Entfärbung und titirt die Vorlage mit Jod zurück. Wenn man mit Antimonchlorür zersetzt, so hat die Gleichung  $3 \text{SbCl}_3 + 2 \text{HNO}_3 + 6 \text{HCl} = 3 \text{SbCl}_5 + 2 \text{NO} + 4 \text{H}_2\text{O}$  Geltung. Dann wird in die Retorte zu 0,05 g Nitrat eine gewogene Menge  $\text{SbCl}_3$  in concentrirter Salzsäure gefügt und 15 Minuten auf 103 bis 107° erwärmt. Die Vorlage enthält 0,25 g Jodkalium, in ausgekochtem Wasser gelöst. Die Vorlage wird mit Thiosulfat und der Retortenrückstand mit Jod titirt. v. Lb.

F. A. Gooch und H. W. Grüner. Jodometrische Bestimmung

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 129. — <sup>2)</sup> Boll. chim. farm.; Ref. a. Pharm. Zeitg. 38, 430. — <sup>3)</sup> Sill. Am. J. [3] 46, 42—50.

von Nitraten<sup>1)</sup>. — Man reducirt die Nitate mit einer gesättigten Auflösung von Manganchlorür in concentrirter Salzsäure in der Hitze, fängt das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auf und titirt das in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfatlösung. Andere Verbindungen, welche mit Salzsäure Chlor liefern, dürfen natürlich nicht zugegen sein. *Br.*

Kickx. Ein Wort über die Bestimmung des Salpeterstickstoffs in salpeterhaltigen Düngemitteln<sup>2)</sup>. — Im Laboratorium der staatlichen Versuchsstation zu Gent wird das Schlösing'sche Verfahren in folgender Weise benutzt: 10 g einer guten Durchschnittsprobe werden zu 500 ccm gelöst und davon 30 ccm in den Schlösing'schen Apparat gebracht. Die Zahl der erhaltenen Cubikcentimeter Stickoxyd entspricht unter diesen Verhältnissen fast genau der Procentzahl des Salpeterstickstoffs in dem betreffenden Düngemittel. So wurden statt 2,55 Proc. Salpeterstickstoff 2,59 Proc. gefunden. In Fabriken kann man sich demnach für die Controle die mühevollere Ausrechnung der Analysenresultate ersparen. *Mt.*

Müller. Stickstoffbestimmungen<sup>3)</sup>. — Der Verfasser hielt einen Vortrag über die Bestimmung des Stickstoffs in *Futter- und Düngemitteln*. Er beschrieb genau, wie er die Bestimmung in Gegenwart und Abwesenheit von Nitraten ausführt, sei es, daß organische Stickstoffverbindungen oder nur Ammoniumsalze vorliegen sollten. *Br.*

Niederstadt. Ueber Untersuchung von Chilisalpeter<sup>4)</sup>. — Verfasser hat sechs aus verschiedenen Ladungen entnommene Proben geprüft und hierbei festgestellt, daß die *indirecte Methode* bei Vernachlässigung des Gehaltes an Kalisalpeter Werthe giebt, die nur um 0,001 bis 0,03 Proc. zu hoch sind. Man braucht also den Gehalt an Kali nicht zu berücksichtigen. *Tr.*

C. Gilbert. Ueber die Gehaltsgarantie im Chilisalpeter<sup>5)</sup>. — Der im Hamburger Bezirksverein der Deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie gehaltene Vortrag des Verfassers ist eine Entgegnung auf den Artikel von Märker über dasselbe Thema in der 2. Beilage der Nr. 58 der Magdeburger Zeitung, in dem Märker darauf hinwies, daß der neuerdings vielfach beobachtete Mindergehalt des Chilisalpeters an Stickstoff auf einen Gehalt desselben an Kalisalpeter zurückzuführen sei, der früher im Chilisalpeter nicht vorhanden gewesen sei und dessen Gegenwart

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 199. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 595—596; Rev. intern. falsif. 6, 191—192. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 743. — <sup>4)</sup> Zeitschr. Nahrungsm. 7, 181, Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 289. — <sup>5)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 495—501.

durch die in Handelslaboratorien eingebürgerte sog. Differenzmethode nicht erkannt wurde. Dem entgegen weist Gilbert darauf hin, daß das salpetersaure Kali stets ein integrierender Bestandtheil des Chilisalpeters gewesen sei und sich in den Jahren 1860 bis 1880 reichlicher in der Handelswaare gefunden habe als jetzt. Er schildert dann die Art des Vorkommens in den Salpeterlagern und die Bedeutung des Kaligehaltes für die Salpeterlaugerei und endlich den praktischen Werth der Differenzanalyse für den Fabrikanten gegenüber der Stickstoffbestimmung. R. Jones <sup>1)</sup> sprach in einer gemeinsamen Versammlung des Hamburger Bezirksvereins und des Hamburger Chemikervereins über dasselbe Thema. Er erkennt den Werth der Differenzmethode an, schlägt aber vor, dabei nicht zu sagen z. B. 95 Proc. salpetersaures Natron, sondern 95 Proc. Nitrate, Salpeter oder salpetersaure Salze. Auch ihm begegneten zuerst vor 1½ Jahren Salpeter mit einem niedrigeren Stickstoffgehalte, in denen er Kali fand. *Bru.*

**Phosphor.** — Julius Tóth. Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des gelben Phosphors <sup>2)</sup>. — Verfasser hat zur Bestimmung des gelben Phosphors in solchen Gemengen, die außer elementarem Phosphor noch Phosphorsäure enthalten, den Phosphor von der Phosphorsäure durch Extraction mittelst Schwefelkohlenstoff getrennt. Es wird dann zu dem Schwefelkohlenstoffextract Silbernitratlösung gefügt, tüchtig damit umgeschüttelt und das dann entstandene Phosphorsilber mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Die so gewonnene Phosphorsäure wird in der üblichen Weise bestimmt. Nachdem Verfasser sich von der Genauigkeit seines Verfahrens an diesbezüglichen Versuchen überzeugt, hat er es zur Bestimmung des Phosphors in Chokoladebonbons, die als Arzneimittel dienen, angewandt. *Tr.*

J. v. d. Hagen und P. Woltering. Nachweis von Phosphor bei Vergiftung <sup>3)</sup>. Sie berichteten über einen Fall, in welchem der Nachweis nicht in sicherer Weise geliefert werden konnte, da sich nur ergab, daß der Darminhalt phosphorhaltige Gase ausstieß. *Br.*

H. W. Bettink und F. C. E. v. Embden. Noch Einiges über Phosphorvergiftung <sup>4)</sup>. — Verfasser konnten in Theilen eines vor acht Tagen verstorbenen Individuums direct keinen *Phosphor* nachweisen, fanden aber in sämtlichen Destillaten Spuren von unter-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 501—502. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 1244—1245. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 1103; Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 335—343. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, II, 1104.

phosphoriger Säure oder Phosphorwasserstoff vor. Die Untersuchung war auf den Verdacht hin vorgenommen worden, daß eine Vergiftung durch längere Zeit fortgesetzte Eingaben kleiner Dosen von Phosphor vorläge. Indessen hatte das Individuum Hypophosphite als Medicin eingenommen. Da letztere von Arsen frei sind, der gewöhnliche Phosphor aber solches enthält, so wurde auch auf Arsen gefahndet, welches in der Leber sich nachweisen liefs. *Brt.*

C. A. Lobry de Bruyn. Analyse des Phosphorzinns mit Hülfe von flüssigem Brom<sup>1)</sup>. — Der Verfasser verwendet bei der Analyse des Phosphorzinns Brom zur Aufschließung der Legirung, wobei kein Verlust von Phosphor durch Bildung von Phosphorwasserstoff stattfindet. Das Brom wird dabei mit einer Wasserschicht bedeckt, um die Reaction zu mildern und um das gebildete Brommetall in Lösung zu bringen. Man scheidet später aus der durch Eindampfen vom Bromüberschusse befreiten Flüssigkeit das Zinn auf elektrolytischem Wege aus und fällt dann die Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumsalz. *Brt.*

W. Macfarlane und A. Wilson. Ueber schnelle Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl<sup>2)</sup>. — Die Verfasser schlugen eine Normalmethode und ein rasch ausführbares Verfahren zur Bestimmung des Phosphors im Eisen und Stahl vor. — Bei ersterer löst man die Probe in einem Gemische von Salz- und Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt wieder mit Salzsäure auf, neutralisirt das Filtrat durch Ammoniak, reducirt mit saurem schwefligsaurem Ammonium, verjagt den Ueberschuß der schwefligen Säure und setzt so viel Eisenchlorid hinzu, daß mehr Eisenoxyd zugegen ist, als zur Fällung der Phosphorsäure hinreichen würde. Man fällt nunmehr mit kohlensaurem Ammonium und bestimmt im Niederschlage die Phosphorsäure mit Hülfe von Molybdänlösung und Magnesiainmixture. — In der schnellen Methode fällt das Unlöslichmachen der Kieselsäure fort. Das Filtrat wird auf ein bestimmtes Volum gebracht, ein Theil desselben mit Ammoniak versetzt, durch Salzsäure neutralisirt, mit salpetersaurem Ammonium und Molybdänlösung bei 85° C. gefällt, wobei man eine Minute stark schüttelt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und gewogen. In ähnlicher Weise geschieht die Bestimmung der *Phosphorsäure* in Schlacken. *Brt.*

L. Schneider. Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles<sup>3)</sup>. — Der Verfasser löst zur Bestimmung des *Phosphors*

<sup>1)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 262. — <sup>2)</sup> The Iron and Coal Trade Review 1893, S. 330; Chem. Centr. 64, II, 145. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 365; Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 41, 15—17.

im Stahl den letzteren in verdünnter Salpetersäure, oxydirt mit Permanganat, bringt etwa ausgefallenes Manganhyperoxyd durch wenig Eisenvitriol wieder in Lösung, filtrirt und fällt mit Molybdänlösung bei 80° C. Der mit salpetersaurem Ammonium gewaschene Niederschlag wird in Ammoniak gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand zum Vertreiben der Ammoniumsalze vorsichtig erhitzt. *Eisenerze, Schlacken* u. s. w. kocht man mit concentrirter Salzsäure, dampft mit Schwefelsäure und Flußsäure ein, kocht mit Salpetersäure, filtrirt und fährt wie oben fort. — Um im Molybdatniederschlage den Phosphor volumetrisch zu bestimmen, wäscht man jenen mit Ammoniumsulfat enthaltendem Wasser, löst in Ammoniak, säuert mit Schwefel- oder Salzsäure an und reducirt mit Zink in der Hitze. Es wird sodann bei 40 bis 50° C. mit Permanganat titirt.

*Br.*

C. B. Dudley and F. N. Pease. Method of determining phosphorus in steel<sup>1)</sup>. — Man bringt 1 g Stahl in einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm durch 75 ccm Salpetersäure von 1,13 spec. Gew. in Lösung, kocht eine Minute, fügt 10 ccm Permanganatlösung zu und kocht weiter bis zur Entfärbung. Hierauf giebt man einige Krystalle phosphorfrees Eisenvitriol zu bis zur Klärung der Flüssigkeit, erhitzt bis auf ca. 85° und fügt 75 ccm Molybdatlösung, die vorher auf ca. 25° angewärmt wurde, hinzu. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen und fünf Minuten kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen wird filtrirt, mit etwas angesäuerter Ammoniumsulfatlösung so lange gewaschen, bis das Filtrat mit Schwefelammonium keine Reaction mehr giebt und dann der gelbe Niederschlag mit 5 ccm Ammoniak von 0,90 spec. Gew. und 20 ccm Wasser gelöst. Das Filter wird mit Wasser ausgewaschen, bis man insgesamt 150 ccm Filtrat erhalten hat. Man setzt 10 ccm concentrirte Schwefelsäure und 40 ccm Wasser zu und reducirt die Molybdänsäure mit Zink. Die reducirte Lösung wird zu 400 ccm verdünnt und mit Permanganat titirt. — Die gebrauchten Apparate werden von den Verfassern ausführlich beschrieben.

*Mt.*

J. Spüller und S. Kalman. Zur Bestimmung des Phosphors in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisensorten<sup>2)</sup>. — Auf Grund ausführlicher Untersuchungen kommen Verfasser zu dem Ergebniss, daß bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen eine genaue Phosphorbestimmung nach der directen Molybdänmethode in silicium-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 519—526. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 538—550.

reichem Stahl und in Roheisensorten ohne vorherige Abscheidung der Kieselsäure möglich ist. Das von den Verfassern ausprobierte Verfahren ist folgendes. 3,3 g Substanz werden in einem Erlenmeyerkolben (250 ccm) bei Stahl in 50 bis 55 ccm Salpetersäure (1,2) gelöst, anfangs in der Kälte, später unter gelindem Erwärmen, schliesslich unter lebhaftem Kochen. Nach Austreibung der Stickoxyde versetzt man mit 8 ccm 3 proc. Permanganatlösung und kocht bis zum Verschwinden der Rothfärbung, reducirt dann den Niederschlag von Mangansuperoxyd mit 4 ccm 10 proc. Kaliumnitratlösung, vertreibt durch Kochen die salpetrige Säure, lässt auf 50 bis 60° abkühlen und fällt dann den Phosphor mit 80 ccm Molybdänlösung. Da der Phosphormolybdänniederschlag leicht durchs Filter geht, so benutzen Verfasser ein einfaches Filter aus gutem gewöhnlichem Filtrirpapier und bringen vor dem Filtriren auf dasselbe aufgeschlämmte, feine Papierfasern. Handelt es sich um Phosphorbestimmungen im Roheisen, so werden 60 bis 80 ccm Salpetersäure zum Lösen angewandt. Das Roheisen mufs, um das Lösen zu erleichtern, fein zerstoßen sein. Da dasselbe meist phosphorreicher als Stahl, so verwendet man von der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung nur einen aliquoten Theil. Enthält das Eisen so viel Silicium, dafs sich beim Lösen desselben ein Theil als gallertartige Kieselsäure abscheidet, so mufs filtrirt werden, ehe man die Lösung auf ein bestimmtes Volumen auffüllt. Der Phosphormolybdänniederschlag wird erst mit Molybdänlösung, dann mit Ammoniumnitratlösung gewaschen und schliesslich in Ammoniak (1:10) gelöst. Das ammoniakalische Filtrat wird in dünnwandigen Porcellanschälchen von 8,5 bis 9 cm Durchmesser über einer kleinen Bunsenflamme vorsichtig abgeraucht und der Rückstand gewogen. Bei Anwendung von 3,3 g Substanz giebt das Gewicht des Phosphormolybdänniederschlages, durch 2 dividirt, sofort den Gehalt an Phosphor in 100 ccm an, da 100 Theile des Niederschlages 1,64 bis 1,65 Proc. Phosphor enthalten. *Tr.*

A. v. Reis. Zur Bestimmung des Phosphors in Stahl und Eisen <sup>1)</sup>. — In der Zeitschrift für analytische Chemie wurde die Bestimmung des *Phosphors* im *Stahl* und *Eisen* besprochen, und zwar auf Grund der Arbeiten von M. A. v. Reis <sup>2)</sup>, Sprenger, Périllon und F. Osmond. Périllon bestimmt das phosphormolybdänsaure Ammonium, indem er es durch Zink und Schwefelsäure reducirt und nun mit Permanganat titrirt. Osmond benutzt die bei der Reduction der Molybdänsäure mit Zinnchlorür auftretende

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 371 (Ref.). — <sup>2)</sup> JB. f. 1888, S. 2517.

blaue Färbung für eine colorimetrische Bestimmung des Phosphormolybdats. *Brt.*

A. Carnot. Ueber die Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl<sup>1)</sup>. — Man löst Eisen, Stahl und Gufseisen behufs der Bestimmung des darin enthaltenen Phosphors in Salpetersäure auf, raucht sodann mit Schwefelsäure ab, erhitzt zwei Stunden lang bei 120 bis 125° C., nimmt mit heissem Wasser wieder auf und kocht das Filtrat eine halbe Stunde lang mit Chromsäure, um gelöste organische Stoffe zu oxydiren. Sodann wird mit schwefelsaurem Ammonium, Molybdänsäurelösung gekocht, nach dem Erkalten das phosphormolybdänsaure Ammonium abfiltrirt, gewaschen, in Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Auflösung mit Salpetersäure angesäuert und auf 40° C. erwärmt. Das nunmehr ausfallende Phosphomolybdat wird, nach dem Waschen und dem Trocknen bei 100°, gewogen. Es ist von constanter Zusammensetzung und enthält 1,628 Proc. Phosphor. *Brt.*

Hanns Freiherr v. Jüptner. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Eisenerzen<sup>2)</sup>. — Durch eine Untersuchung der üblichen analytischen Methoden wird gezeigt, daß die übliche Phosphorsäurebestimmung zu niedrige Resultate bei der Eisenuntersuchung giebt, wenn viel Baryt zugegen ist, es ist daher nöthig, mit kohlensaurem Natronkali aufzuschliessen. *v. Lb.*

C. Baskerville. Methode zur Bestimmung des Phosphors in titanhaltigen Eisenerzen<sup>3)</sup>. — Das gewöhnlich angewandte Verfahren, Phosphor zu bestimmen, ist sehr zeitraubend, daher empfiehlt Verfasser folgende, schnell ausführbare Methode: Man mischt 2 g des fein gepulverten, bei 100° getrockneten Erzes mit ungefähr 20 g einer Mischung von 10 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumnitrat und schmilzt. Die Schmelze wird wiederholt mit Wasser ausgezogen und der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen. Der wässerigen Flüssigkeit, die jetzt allen Phosphor gelöst enthält, fügt man circa 25 ccm einer 1 proc. Eisenchloridlösung hinzu, säuert mit Salzsäure an, kocht und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, in 40 ccm concentrirter Salpetersäure gelöst, 25 ccm concentrirtes Ammoniak werden hinzugesetzt und die Lösung wird bis auf 85° erwärmt. Darauf fällt man mit Molybdatlösung, läßt

<sup>1)</sup> Ann. min. 4, 5; Compt. rend. 116, 106; Bull. soc. chim. [3] 9, 340. — <sup>2)</sup> Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 41, 616—617. — <sup>3)</sup> J. anal. and appl. Chem. 7, 194—196; Chem. Soc. Ind. J. 12, 1062.

am warmen Ort absetzen und filtrirt. Im Phosphormolybdatniederschlag wird der Phosphor durch Titration bestimmt. *Mt.*

Frank L. Crobaugh. Schnelle Bestimmung des Phosphors in Kohle und Coaks<sup>1)</sup>. — Man verascht nahezu vollständig, schmilzt mit Soda und Salpeter, nimmt die Schmelze in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,135 auf, filtrirt und bestimmt die Phosphorsäure. *v. Lb.*

Adolphe Carnot. Ueber die Bestimmung des Phosphors in den vegetabilischen Erden<sup>2)</sup>. — Das vom Verfasser angewandte Verfahren ist eine Modification der von ihm bei Stahl und Eisen angewandten Methode. Die gesiebte und bei 100° getrocknete Erde (10 g) röstet man bei sehr mäßiger Temperatur, wenn sie viel organische Stoffe enthält. Alsdann feuchtet man die Erde mit Wasser an, giebt nach und nach Salpetersäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade unter Umrühren, ohne dafs die Masse trocken wird, was eventuell durch Zusatz von etwas Säure verhindert wird. Man nimmt dann mit kaltem Wasser auf, filtrirt, wäscht aus, engt das Filtrat bis auf etwa 50 ccm ein, fügt 5 ccm concentrirte Salpetersäure und  $\frac{1}{2}$  g krystallisirte Chromsäure hinzu und erhitzt mit aufgesetztem Trichter eine halbe Stunde zum Kochen, um die organische Substanz völlig zu zerstören. Nuncmehr fügt man 5 g Ammoniumnitrat und 50 ccm einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon zu und erwärmt eine Stunde auf 100°. Nach dem Absetzen des Niederschlages decantirt man die klare Flüssigkeit und wäscht durch Decantiren mit Wasser aus, dem  $\frac{1}{20}$  seines Volumens Molybdänlösung zugegeben ist. Nach dem Sammeln löst man den Niederschlag in Ammoniak, das mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, neutralisirt langsam mit verdünnter Salpetersäure, fügt alsdann 3 ccm reine Salpetersäure hinzu, die mit 4 bis 5 ccm Wasser und ebenso viel Molybdänlösung gemischt ist, läßt zwei Stunden bei 40° stehen, bringt dann den Niederschlag auf ein tarirtes Filter, wäscht mit 1 proc. Salpetersäure nach, dann mit reinem Wasser, trocknet bei 100° und wägt. Multiplicirt man das gefundene Gewicht mit 0,0373, so erhält man die in 10 g Erde enthaltene Phosphorsäure. *Tr.*

M. Schmoeger. Ueber den Phosphor im Moorboden<sup>3)</sup>. — Er hat untersucht, in welcher Form im Moorboden der nicht direct durch Säuren ausziehbare Phosphor enthalten sei. Lecithin-

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 143 oder J. anal. and appl. Chem. 7, 223—224.

— <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 343—346. — <sup>3)</sup> Ber. 26, 386.



artige Körper waren nicht vorhanden, dagegen schien es sich um die Gegenwart von *Nucleinen* zu handeln. Brf.

W. Hefs. . Ueber die Untersuchung von Knochenmehl, Fleischmehl und ähnlichen phosphorsäure- und stickstoffhaltigen Düngemitteln <sup>1)</sup>. — Die Zusammensetzung des Knochenmehls aus Bestandtheilen von verschiedenem specifischem Gewichte erschwert die Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe und verursacht bei getrennter Stickstoff- und Phosphorsäurebestimmung Fehler. Letztere werden in folgender Weise vermieden: 5 g einer kleineren, etwa 50 g starken Durchschnittsprobe werden in einen 300 bis 350 ccm fassenden Kjeldahlkolben mit 35 ccm concentrirter Schwefelsäure und 0,5 bis 1 g Quecksilberoxyd bis zur Zersetzung gekocht. Nach dem Erkalten wird der Inhalt mit Wasser in einem Halbliterkolben gespült, die Lösung bis zur Marke aufgefüllt und in 200 ccm der Stickstoff durch Abdestilliren mit Natronlauge, in 50 ccm die Phosphorsäure durch Fällung nach der Citratmethode bestimmt. Letztere Fällung enthielt etwas Kieselsäure und etwas Quecksilber. Hf.

H. H. B. Shepherd. Unterscheidung zwischen Pyrit und Eisenoxyd in der technischen Analyse von Mineralphosphaten <sup>2)</sup>. — Es wird hervorgehoben, daß bei der technischen Analyse von Mineralphosphaten zu bedenken sei, daß nur das in Salzsäure lösliche Eisenoxyd und die Thonerde für die *Superphosphate* schädlich sind, nicht aber der etwa gegenwärtige Pyrit. Man dürfe daher behufs der Bestimmung des Eisens in Mineralphosphaten nicht mit Königswasser oder Salpetersäure, sondern nur mit Salzsäure behandeln. Der Pyrit wird bei der Herstellung der Superphosphate nicht aufgeschlossen. Brf.

J. Stoklasa. Die wasserlöslichen Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten <sup>3)</sup>. — Er machte Angaben über das Verhalten der wasserlöslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten. Bei der Einwirkung von kohlensaurem Calcium auf *Monocalciumphosphat* in Gegenwart von Wasser entsteht je nach dem Mengenverhältniß der angewendeten Salze entweder Di- oder Tricalciumphosphat. Brf.

W. D. Horne. Ein automatischer Extractionsapparat für die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure <sup>4)</sup>. — Um in einem Düngemittel die lösliche Phosphorsäure zu ermitteln, bringt man das-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 74—79. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 1110; Analyst 18, 261—269. — <sup>3)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 439. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 270—272; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 788.

selbe auf ein Filter und übergießt es nach und nach mit Wasser, so daß das ablaufende Filtrat 250 ccm beträgt. Um das Auswaschen auf automatischem Wege zu ermöglichen, hat Verfasser einen Apparat construiert, der es gestattet, die Menge des Wassers, welches auf den Trichter gebracht werden soll, zu reguliren. Die ausführliche Beschreibung dieses Apparates läßt sich ohne Zeichnung schwer erklären, es sei deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen.

Tr.

E. Wrampelmeyer. Beiträge zum Nachweise der Verfälschung der Thomasphosphatmehle<sup>1)</sup>. — Daß unter dem Namen Thomasphosphatmehl oder Phosphatmehl künstlich gefärbte Phosphorite in den Handel gebracht werden, ist eine wiederholt schon beobachtete Thatsache. Verfasser hat nun, um Verfälschungen besser ermitteln zu können, eine Reihe von Phosphaten [Ossophosphat, Lütticher, Cambresis-Somme-Malogne-(Ciply) Phosphat, Coprolithenmehl und Craie grise] sowie gleichzeitig unzweifelhaft echte Thomasphosphatmehle untersucht. Bestimmt wurde der Glühverlust durch Erhitzen von 1 g Substanz im Rösler'schen Ofen, außerdem der in warmem Wasser lösliche Antheil, das Volumgewicht, die Menge der Totalphosphorsäure, die Menge der citratlöslichen Phosphorsäure nach Loges und nach Petermann. Aus den Untersuchungen des Verfassers ergibt sich nun, daß man in den meisten Fällen aus dem mikroskopischen Befunde und dem Volumgewicht auf die Echtheit des Thomasphosphates schließen kann, außerdem dürfte der Glühverlust und die Wasserlöslichkeit, sowie Citratlöslichkeit in zweifelhaften Fällen weitere Aufschlüsse geben.

Tr.

M. Märcker. Die Untersuchung der Thomasphosphate nach dem Schwefelsäure- und Salzsäureaufschließungsverfahren<sup>2)</sup>. — Der Verfasser zieht zur Bestimmung der *Phosphorsäure* die Aufschließung der *Thomasschlacke* mit Schwefelsäure derjenigen mit Salzsäure vor, welche letztere aber ebenfalls anwendbar ist.

Br.

Oscar Textor. Ein geeigneter Rührapparat oder ein Ersatz für die Schüttelmaschine bei der Fällung von Phosphorsäure<sup>3)</sup>. — Verfasser leitet, um die Fällung des Phosphorammoniummolybdats zu beschleunigen, anstatt zu schütteln, Luft durch die Probe. Der Luftstrom wird erzeugt durch einen Apparat, der auf dem gleichen Princip beruht wie das bekannte Wassertrommelgebläse.

Mt.

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. 43, 183—190. — <sup>2)</sup> Dasselbst 42, 134. — <sup>3)</sup> J. anal. and appl. Chem. 7, 279; Chem. Centr. 64, II, 337.

Hugo Neubauer. Ueber die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode<sup>1)</sup>. (II. Mittheilung.) — Bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat soll der aus ammoniakalischer Lösung entstehende Magnesiumammoniumphosphatniederschlag genau die Zusammensetzung  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  besitzen. Verfasser zeigt nun, daß ein Niederschlag von dieser Zusammensetzung nur unter ganz bestimmten Bedingungen entsteht: enthält nämlich die Phosphorsäurelösung viel überschüssiges Ammonsalz, und setzt man Magnesiumchlorid in gerade ausreichender Menge zu, so entsteht, wie Verfasser in seiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand schon gezeigt hat (Zeitschr. anorg. Chem. 2, 45), ein Niederschlag, der weniger Magnesium, als der obigen Formel entsprechend, enthält und beim Glühen Phosphorsäure verliert; arbeitet man dagegen mit überschüssigem Magnesiumsalz, so entsteht, sowie die Flüssigkeit mehr Ammoniak enthält, als gerade zur Abscheidung des Niederschlags nothwendig ist, ein magnesiumreicherer Niederschlag, nämlich Magnesiumtriphosphat,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ; die Bildung dieser Verbindung läßt sich nach Tollens (Journ. Landwirthsch. 1882, S. 48) leicht dadurch nachweisen, daß der in Wasser suspendirte geglühte Phosphorsäureniederschlag mit neutralem Silbernitrat eine Gelbfärbung — herrührend vom Orthosilberphosphat — zeigt. Ein Niederschlag von der richtigen Zusammensetzung  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  entsteht nur dann, wenn man die Phosphorsäure mit überschüssigem Magnesiumsalz fällt und nur so viel Ammoniak zugegen ist, als gerade zur Bildung des Niederschlages ausreicht. Verfasser zeigt dann weiter, daß man weder nach der Methode von Peitsch, Rohn und Wagner (langsames Zufügen von Magnesiumchlorid zu in überschüssigem Ammoniak gelöster Phosphorsäure), noch nach der Methode von Abesser, Zomi und Märcker (Zufügen von ammoniakalischer Magnesiumlösung zu ganz schwach ammoniakalischer Phosphorsäurelösung) richtige Resultate erwarten kann; auch die Citratmethode (Fällung der Phosphorsäure in ammoniakalischer Lösung mit ammoniakalischer Magnesiumlösung bei Gegenwart von viel Ammoncitrat) ist nicht fehlerfrei. Bei der Fällung einer ganz schwach ammoniakalischen Phosphorsäurelösung — wie dies beim Verfahren von Märcker und nach der Citratmethode der Fall ist — kann es vorkommen —, falls vorher eine Abscheidung der Phosphorsäure mit Molybdänsäure stattgefunden hat, daß freie

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 4, 251—265.

Molybdänsäure mit niedergerissen wird, die nur schwer beim Glühen weggeht. Ein experimenteller Vergleich der verschiedenen Methoden bestätigte die Vermuthungen des Verfassers und zeigte auch — daß man nur bei Gegenwart überschüssigen Magnesiumsalzes in ganz schwach ammoniakalischer Lösung annähernd richtige Resultate erhält. Da diese Bedingungen bei einer vorhergehenden Fällung der Phosphorsäure mit Molybdänsäure unmöglich erfüllt sein können, so meint der Verfasser zum Schlufs, daß das beste Verfahren das von Wagner sei, wenn man die beim Glühen entweichende Phosphorsäure in Rechnung zieht. Zu diesem Zweck giebt er eine Correctionstabelle an, aus welcher der Betrag des Glühverlustes bei einer gegebenen Phosphorsäuremenge entnommen werden kann. Zum Schlufs wird eine ganz genaue Vorschrift für die Abscheidung des Niederschlags gegeben.

*Br.*

M. Märcker. Bericht über die im Auftrage des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchsstationen ausgeführte Untersuchung eines Superphosphats und einer reinen Phosphorsäurelösung <sup>1)</sup>. — Eine Lösung von reinem Natriumphosphat unter Zusatz von so viel Calcium-, Eisen- und Aluminiumsalzen, als in einem mittleren Superphosphat mit 16 Proc. löslicher Phosphorsäure enthalten sind, wurde den einzelnen Versuchsstationen zugesandt und von ihnen nach genau gegebener Vorschrift, einmal nach der Molybdän-, dann nach der Citratmethode, analysirt. Es ergab sich, daß man, um richtige Resultate zu erlangen, 1. in molybdänhaltigen Phosphorsäureanhydridlösungen in ammoniakalischer Flüssigkeit und 2. in molybdänfreien Phosphorsäureanhydridlösungen entweder in der neutralisirten Flüssigkeit oder aber in der ammoniakalischen Flüssigkeit, der man vorher 10 ccm Märcker'scher Citratlösung zugesetzt hat, fällen muß <sup>2)</sup>.

*Rh.*

N. v. Lorenz. Eine Fehlerquelle bei der Bestimmung von Phosphorsäure mit Magnesiamixtur <sup>3)</sup>. — Bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat beobachtete Verfasser, daß die Menge des schließlichs gewogenen Magnesiumpyrophosphates stets um einige Milligramme geringer ausfiel, wenn Citronensäure in der Phosphorsäurelösung zugegen war. Durch eingehende Versuche stellte Verfasser fest, daß selbst beim tropfenweisen Zusatz von Magnesiamixtur zu einer citronensäurefreien Phosphorlösung eine geringe Menge Magnesiumhydroxyd in

---

<sup>1)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 100—127. — <sup>2)</sup> Siehe auch nachstehendes Ref. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 64—67.

den gefällten Ammoniummagnesiumphosphatniederschlag eingeht. Genaue Phosphorsäurebestimmungen kann man mit Magnesiainmixtur nur dann ausführen, wenn man der Phosphorsäurelösung ca. 2 Proc. Ammoniumcitratlösung zusetzt und dann die Magnesiainmixtur unter tüchtigem Umrühren tropfenweise zufließen läßt.

*Mt.*

A. Villiers und F. Borg. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure<sup>1)</sup>. — Verfasser suchten ein Phosphomolybdat von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Von einer Auflösung, welche durch Lösen von 150 g molybdänsaurem Ammonium in 1 Liter Wasser und Eingießen dieser Flüssigkeit in 1 Liter Salpetersäure erhalten worden war, genügen in Abwesenheit von Eisen und Thonerde 100 ccm, um etwa 0,1 g Phosphorsäure in der Kälte in vier Stunden vollständig auszufallen. Die Anwesenheit größerer Mengen anderer Salze verzögert zwar die völlige Fällung der Phosphorsäure, doch scheidet sich diese bei längerem Stehen in der Kälte oder bei vierstündigem Erwärmen auf 40° C. vollständig aus. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung  $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3 \cdot 3 (NH_4)_2O \cdot 3 H_2O$ . Eisenoxyd und Thonerde würden von dem Niederschlage theilweise mit niedergerissen werden, so daß die Wägung des letzteren zu falschen Werthen führen würde. Beide Oxyde würden auch in den Niederschlag von phosphorsaurem Magnesiumammonium mit übergehen. Man löst daher das Phosphomolybdat in Ammoniak, säuert mit Weinsäure an, wobei nichts ausfällt, übersättigt nun mit Ammoniak und fällt mit Magnesiainmixtur. Es bleiben dann Eisenoxyd und Thonerde gelöst.

*Brt.*

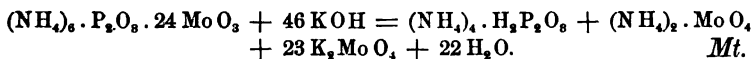
Ad. Carnot. Bestimmung der Phosphorsäure<sup>2)</sup>. — Verfasser zeigt, daß die Angabe von Villiers und Borg, wonach es scheint, als ob Ammoniumphosphomolybdat nach dem Lösen in Ammoniak und Wiederfällen mit Salpetersäure wesentliche Mengen von Eisenoxyd und Thonerde zurückhielte, irrig ist. Bei seinen Versuchen fand Verfasser, daß nur unwägbare Spuren nachweisbar sind, selbst wenn die zu prüfende Substanz 10 000 bis 100 000 Mal mehr Eisen als Phosphor enthält. Die Anwendung von Weinsäure bei der Bestimmung des Phosphors als Magnesiumpyrophosphat hält Verfasser nach eigenen Versuchen, sowie nach Versuchen von Fresenius nicht für einwandfrei, da der Niederschlag immer etwas Tartrat zurückbehält, andererseits die Fällung des

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 989; Bull. soc. chim. [3] 9, 486. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 645.

ammoniakalischen Magnesiumphosphats bei Gegenwart von Ammoniumtartrat nicht vollständig ist. *Tr.*

H. C. Babbitt. Notizen über Emmerton's Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure <sup>1)</sup>. — Verfasser untersuchte den Einfluß des Arsens bei der Phosphorbestimmung. Bewirkt man die Fällung bei einer Temperatur von über 25°, so bleibt der Molybdatniederschlag bei Gegenwart von Arsensäure arsenhaltig. Die Zusammensetzung des Niederschlages entspricht der Formel  $(\text{NH}_4)_6\text{O}_3 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  mit einem Gehalt von 1,63 Proc. Phosphor. — Reducirt man, nach der Vorschrift von Emmerton, den Niederschlag durch Zink und Schwefelsäure, so ergibt sich die Menge der Molybdänsäure bei Titrirung durch Permanganatlösung durch Multiplication des Eisenwerthes der Permanganatlösung mit 90,814, entsprechend einem Reductionsproduct von der Formel  $\text{Mo}_{12}\text{O}_{19}$ . Die Reduction durch Zink wird in zwei Minuten bewirkt; bei kürzerer Einwirkung bleibt die Reduction unvollständig. Molybdatlösung fällt Phosphorsäure bei 25° nach fünf Minuten langem Schütteln vollkommen aus. *Mt.*

Henry Pemberton jr. The determination of phosphoric acid by the titration of the yellow precipitate with standard alkali <sup>2)</sup>. — Ein Gramm des Phosphates wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung in einen 250 ccm-Kolben gebracht und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Hiervon wird der zehnte Theil gleich 0,1 g des Phosphates im Becherglase mit Ammoniak nahezu neutralisirt, 5 ccm concentrirte Salpetersäure, 10 ccm Ammoniumcitratlösung und 20 ccm Wasser zugegeben und zum Sieden erhitzt. Die heisse Flüssigkeit versetzt man unter Umrühren mit 5 ccm Ammoniummolybdatlösung und giebt weiter so oft je 5 ccm davon zu, bis nach erfolgtem Absetzen ein weiterer Zusatz keinen Niederschlag mehr hervorruft. Der Niederschlag wird mit Wasser decantirt, dann abfiltrirt, auf dem Filter gut ausgewaschen und in gemessener Kalilauge gelöst. Man versetzt mit Phenolphthalein als Indicator und titirt mit Säure zurück. Folgende Formel veranschaulicht die stattfindende Reaction:



*Mt.*

Ch. Wavelet. Ueber die volumetrische Bestimmung der Phosphate <sup>3)</sup>. — Von Joulie ist die Titrirung mit Citronensäure-

<sup>1)</sup> J. anal. and appl. Chem. 7, 165—168; Chem. Centr. 64, I, 957—958.

— <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 382—395. — <sup>3)</sup> Schweiz. Wochenschr. Pharm. 21, 173—174; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 145.

magnesiainischung und Uranylacetat vorgeschlagen worden, Arendt, Knop und Baedeker waren für die Uranmethode, Liebig empfahl Titrieren mit Eisensalzen, während Mohr und Schwarz schliesslich Bleiacetat empfohlen haben. Moride und Bobierre haben Versuche mit Bleiacetat in schwach salpetersaurer Lösung ausgeführt, wobei etwas Bleiphosphat in Lösung geht. Letztere Autoren nehmen an, dass das gebildete Phosphat, ein Gemenge von Sesqui- und Diphosphat, 20 Proc.  $P_2O_5$  enthalte. Verfasser und Mohr fanden andererseits, dass der Niederschlag der Formel  $P_2O_5 \cdot 3PbO$  entspricht und genau 17,51 Proc.  $P_2O_5$  enthält. Verfasser titriert nun im Anschluss an die Versuche von Mohr und Schwarz die Phosphorsäure in wässriger oder essigsaurer Lösung mit einem löslichen Bleisalz und Jodkalium als Indicator. Die Verbindung  $3PbO \cdot P_2O_5$  ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und fast unlöslich in siedender Natriumacetatlösung, schwer löslich in Essigsäure und leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure. Verfasser verwendet nachfolgende Lösungen. 1. Lösung von 10,085 g  $Na_2H_2PO_4$  im Liter. 2. Lösung von 50 g Natriumacetat im Liter. 3. Lösung von 40 g salpetersaurem Blei im Liter. 4. Eine 5proc. Jodkaliumlösung, die in braunem Glase aufzubewahren ist. Titriert wird in der Kälte. Als Correctur giebt man den Bleiverbrauch von 70 ccm Wasser und 5 ccm Natriumacetatlösung, 0,4 bis 0,5 ccm an. Zur Phosphatanalyse werden 2 g in 200 ccm salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und 40 ccm davon titriert, bei Rohphosphaten werden 5 g zu 250 ccm Wasser gelöst. Die Resultate sollen exact sein. *Tr.*

R. Namias. Alkalimetrische Bestimmung des phosphorsauren Magnesiumammoniums<sup>1)</sup>. — Verfasser wägt bei Bestimmungen von *Phosphorsäure* nicht letztere als Pyrophosphat, sondern titriert das phosphorsaure Magnesiumammonium alkalimetrisch. Letzteres wird, außer mit Ammoniak, zuletzt mit etwas Wasser gewaschen, bei 100° C. getrocknet, in einem gemessenen Volum  $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure gelöst und deren Ueberschuss wird mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Lauge in Gegenwart von Methylorange zurücktitriert. Die Phosphorsäure übt auf letzteres gar keine Wirkung aus. *Brt.*

A. Nastjukow. Ueber die Anwendung einer colorimetrischen Methode zur Analyse der Phosphorite<sup>2)</sup>. — Die natürlichen Phosphorite enthalten als stete Begleiter Eisenoxyd und organische Substanz. Werden Phosphorite erhitzt, so bildet sich Phosphoreisen

<sup>1)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 25, 560. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 289; J. russ. phys.-chem. Ges. [I] 25, 31—42.

von dunkelblaugrauer Färbung, deren Intensität mit dem Gehalt an  $P_2O_5$  zunimmt. Verfasser hat durch eine Reihe von Versuchen an künstlichen Gemengen gezeigt, daß mit dem Gehalt an  $Fe_2O_3$  und  $P_2O_5$  ein erforderliches Minimum an organischer Substanz in directem Zusammenhange steht, während andererseits das gegenseitige Verhältniß von  $P_2O_5$  und  $Fe_2O_3$  die Anwendbarkeit der auf genannter Reaction begründeten Methode bedingt. So beträgt bei 10 Proc.  $Fe_2O_3$  das Minimum an organischer Substanz für 9 Proc.  $P_2O_5$  zwischen 6 und 10 Proc., für 36 Proc.  $P_2O_5$  zwischen 2,4 und 6 Proc. Ein maximales Verhältniß von  $Fe_2O_3$  und  $P_2O_5$  maskirt die langsame Färbung, dasselbe darf im Allgemeinen nicht höher sein als 1:1. Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode liegen für  $P_2O_5$  zwischen 6 bis 30 Proc. und liefs sich bei verschiedenen Proben natürlicher Phosphorite (unter 20 Proc.  $P_2O_5$ ) eine Genauigkeit bis zu 4,5 Proc., bei über 20 Proc.  $P_2O_5$  bis zu 2 Proc. erreichen. Die Vergleichung mit einer Normal-scala oder chromolithographischen Tafel läßt sich auch bei künstlichem Licht ausführen. *Tr.*

C. Glücksmann. Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure<sup>1)</sup>. — Verfasser verfährt folgendermaßen zur acidimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure in der officinellen Säure nach der Methode von Maly. 5 ccm der Handelssäure werden auf 250 ccm verdünnt, 10 ccm der Mischung mit 50 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge gekocht und 1 g Chlorbaryum eingetragen. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag von Tribaryumphosphat abfiltrirt und das Filtrat mit  $\frac{1}{10}$ -Normalsäure und Phenolphthalein titirt. *Brt.*

G. Favrel. Dosage volumétrique de l'acide pyrophosphorique et de phosphates alcalins<sup>2)</sup>. — Nach Angaben des Verfassers reagirt Pyrophosphorsäure bei Anwendung von Cochenille als Indicator, wenn die Verbindung  $P_2O_7Na_2H_2$  hergestellt ist, als sei sie neutralisirt, ebenso bei Helianthin als Indicator, während bei löslichem Blau (C4B de Poirrier) die Verbindung  $P_2O_7Na_4$  neutral erscheint. Die Formeln sind vom Referenten aus den Zahlenangaben reconstruirt, da in den Formelangaben des Verfassers auch bei Zugrundelegung der alten Atomgewichte eine unerklärliche Verwirrung besteht. *v. Lb.*

A. F. Hollemann. Méthode volumétrique pour le dosage de l'acide phosphorique<sup>3)</sup>. — Die Phosphorsäure kann durch Fällern mit überschüssigem salpetersaurem Silber bestimmt werden,

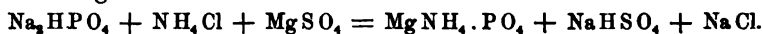
<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 663; Schweizer Wochenschr. 31, 67—68. —

<sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 446—448. — <sup>3)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 12, 1—11.



indem der Ueberschufs dann nach Volhard zurücktitrit wird. Doch muß alle Phosphorsäure als  $\text{Na}_2\text{PO}_4\text{H}$  vorhanden sein, deshalb setzt man vor dem Versuch Phenolphthalein zu, und giebt Natronlauge zu, bis die rothe Farbe verschwindet. Bei der Fällung ist die Gegenwart von essigsaurem Natron nöthig. Der Niederschlag ist sehr lichtempfindlich. Alkalische Erden stören nicht. Ammoniak aber muß zuvor verjagt werden, da sonst die Herstellung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  nicht möglich ist. Der Niederschlag ist zur Controle noch gewichtsanalytisch bestimmt worden, die Resultate sind gut. v. Lb.

Geißler. Prüfung des Natrium phosphoricum auf kohlen-saures Natrium <sup>1)</sup>. — Verfasser zeigt, daß die Annahme, nur carbonathaltiges Natriumphosphat gebe mit Chlorammon und Magnesiumsulfat einen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, nicht aber reines carbonatfreies Phosphat, unrichtig ist, indem er auch mit vollständig carbonatfreiem Phosphat einen Niederschlag erhielt, dessen Entstehung Verfasser durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Um nun Phosphat auf seinen Carbonatgehalt zu prüfen, schlägt Verfasser Phenolphthaleinlösung vor, die nur durch Anwesenheit von Carbonat, nicht aber von reinem Natriumphosphat geröthet wird. Man kann auf diese Weise noch  $\frac{1}{10}$  Proc. Carbonat erkennen. Tr.

**Arsen, Antimon, Wismuth, Vanadin.** — F. Straßmann. Zur Lehre von der Arsenvergiftung <sup>2)</sup>. — Der Nachweis des Arsens in einer Leiche genügt nicht als Beweis einer stattgehabten Vergiftung, weil das Arsen auch nach dem Tode eingeführt sein kann. Bei der Arsenvergiftung findet eine gleichmäßige Vertheilung des Arsens durch alle Organe des Körpers statt, während bei der Einführung von Arsen nach dem Tode besonders starke Anhäufung in der linken Niere erfolgt; die rechte Niere bleibt frei von Arsen oder nimmt nur Spuren davon auf. Nach D. Vitali wird die arsenige Säure im Organismus größtentheils zu Arsensäure oxydirt und hauptsächlich durch den Urin als Arseniat ausgeschieden. Weder arsenige Säure noch Arsensäure verbinden sich mit den Eiweißkörpern des Organismus. Die Arsensäure bildet im Organismus complicirte Verbindungen, welche das Arsen in analoger Bindung enthalten, wie das Lecithin den Phosphor. Ld.

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 729. — <sup>2)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 32, 518.

John Clark. Improvements in Reinsch process<sup>1)</sup>. — Das Verfahren von Reinsch soll nach Letheby geeignet sein, die kleinsten Mengen Arsen in organischer Substanz zu bestimmen. Zwei Bedenken stehen dem aber entgegen. Wenn die Menge sehr klein ist, läßt sich der Fleck sehr schwer als Arsen identificiren, und es ist ferner fraglich, ob bei der quantitativen Bestimmung die ganze Menge Arsen als Arsenwasserstoff übergeführt wird. Deshalb behandelt zunächst der Verfasser den Fleck mit Kalilauge und Wasserstoffsuperoxyd und führt so Arsen und Antimon in Kaliumarseniat und Kaliumantimonat über, während etwa mit übergetriebenes Kupfer ungelöst als Oxyd zurückbleibt. In der Lösung bestimmt er dann Arsen und Antimon als Sulfide. Das Zurückhalten von Arsen in der Wasserstoffentwicklungsflasche aber schreibt der Verfasser dem Zusatz von Platinchlorid zur Lösung zu.

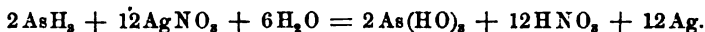
v. Lb.

J. Pattinson u. H. S. Pattinson. Ueber die Bestimmung von Arsen und Phosphor in Eisenerzen<sup>2)</sup>. — 3 g der letzteren werden in Salzsäure gelöst, worauf man zur Trockne verdampft, mit wenig Salzsäure und Wasser aufnimmt, durch Natriumthiosulfat das Eisenchlorid in der Kälte zu Chlorür reducirt, auf 50 bis 60 ccm verdünnt, die schweflige Säure durch nicht zu lange fortgesetztes Kochen verjagt und nach dem Erkalten 5 ccm concentrirte Salzsäure hinzufügt. Es wird nunmehr pulverförmiges Zinksulfid hinzugefügt, worauf sich bei Gegenwart von Arsen sofort das Trisulfid des letzteren abscheidet. Wenn viel Arsen zugegen ist, also eine gröfsere Menge Zinksulfid zugesetzt werden mufs, so wende man 10 statt 5 ccm concentrirter Salzsäure an. Es wird nunmehr filtrirt, im Falle der Anwesenheit von Blei der Niederschlag zwei- bis dreimal mit heifsem Wasser ausgewaschen, welches in 100 ccm 5 ccm concentrirter Salzsäure enthält. Das Filtrat nebst den Waschwässern wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs aufgekocht, nach dem Erkalten auf 200 bis 250 ccm verdünnt, mit etwas mehr als der zur Fällung der Phosphorsäure geeigneten Menge Eisenchlorid und darauf bei 65 bis 70° mit etwas überschüssigem kohlensaurem Calcium versetzt. Der so entstehende Niederschlag von Ferriphosphat läßt sich leicht abfiltriren. Man löst ihn nach dem Waschen mit warmem, nicht mit kochendem Wasser in verdünnter Salpetersäure, um später die Phosphorsäure mit Molybdänlösung zu fällen. — Wenn man

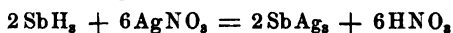
<sup>1)</sup> Chem. News 67, 249—250. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 119; Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 705.

das Arsen quantitativ bestimmen will, so wird dessen Trisulfid von der begleitenden Kieselsäure durch Aufnahme des ersteren mit Schwefelammonium getrennt, worauf das Metalloid in Arsensäure übergeführt und letztere als Magnesiumammoniumsalz gefällt und gewogen wird. *Brt.*

D. Vitali. Ueber die Reaction zwischen Arsen- bzw. Antimonwasserstoff und Silbernitratlösung<sup>1)</sup>. — Vitali bestätigt Marchlewski<sup>2)</sup> gegenüber, daß die Reaction zwischen Silbernitrat in verdünnter wässriger Lösung und Arsenwasserstoff nach der von Lassaigne gegebenen Gleichung verläuft:



Die von Lassaigne vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Arsens, welche auf dieser Reaction beruht, ist somit brauchbar. — In ganz analoger Weise verläuft die Reaction zwischen salpetersaurem Silber in verdünnter wässriger Lösung und Antimonwasserstoff. Es fällt aber dabei die unlösliche antimonige Säure zusammen mit dem metallischen Silber nieder. Die allgemein angenommene Gleichung:



ist danach unhaltbar.

*Brt.*

John Clark. Detection of arsenic in alkaline solutions<sup>3)</sup>. — Der Verfasser hat die Gatehouse'sche Modification des Fleitmann'schen Processes zur Entwicklung von Arsenwasserstoff durch Erhitzen von Aluminium- und Natronhydrat mit den arsenhaltigen Substanzen daraufhin untersucht, ob dieses Verfahren auch für die Bestimmung der Arsensäure brauchbar ist. Er hat gefunden, daß dieses Verfahren äußerst brauchbar zur Bestimmung von arseniger Säure ist, daß aber keine von allen vorhandenen Methoden dazu brauchbar ist, aus alkalischer Lösung Arsensäure als Arsenwasserstoff zu bestimmen. *v. Ll.*

Fred. Neher. Eine rasche Methode zur vollständigen Fällung des Arsens als Pentasulfid und zur Trennung desselben von Wismuth, Blei, Antimon und ähnlichen Metallen<sup>4)</sup>. — Leitet man in die stark mit Salzsäure versetzte Lösung eines Arseniates einen Schwefelwasserstoffstrom, so beginnt fast sofort die Ausfällung des Pentasulfids und ist in circa einer Stunde beendet. Diese Fällung kann man quantitativ verwerthen, da bei stark mit Salzsäure versetzter Lösung (1 Thl. Lösung, 2 Thle. concentrirte Salz-

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 39. — <sup>2)</sup> Ber. 24, 2269. — <sup>3)</sup> Chem. News 67, 249. — <sup>4)</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 32, 45–51.

säure) Bi, Sb, Pb, Cd nicht mit ausfallen. Die Fällung hat in der Kälte zu erfolgen, event. unter Abkühlung. *Mt.*

L. Garnier. Die Trennung des Arsens und Antimons<sup>1)</sup>. — Es wird bemerkt, daß bei dem Versuche, die Trisulfide von Arsen und Antimon durch Behandeln des Gemisches mit Ammoniak zu trennen, bei längerer Einwirkung auch Schwefelantimon in Lösung geht. Auch die Trennung des arsensauren vom antimonsauren Natrium durch heißes Wasser führt nicht zum Ziele, da hierbei auch Antimoniat in Lösung geht. *Brt.*

G. Favrel. Dosage volumétrique des alcalis dans les arsenites alcalins<sup>2)</sup>. — Da arsenige Säure gegen Cochenille sich wie ein neutrales Salz verhält, während die Alkaliarsenate damit alkalische Reaction zeigen, so titirt der Verfasser das Alkali dieser Säure, wie freie Basen. Phenolphthaleïn und lösliches Blau geben die Endreaction nicht scharf. *v. Lb.*

Stefan Györy. Neue volumetrische Methode zur Gehaltsbestimmung der Fowler'schen Lösung und des Brechweinsteins<sup>3)</sup>. — Es wird dargelegt, daß das in den Pharmakopöen meist vorgeschriebene Verfahren der Bestimmung von Fowler'scher Lösung und Brechweinstein bei letzterem keine scharfe Endreaction hat. Wenn man dagegen den Brechweinstein in so viel Salzsäure auflöst, daß er beim Titiren in Folge der Verdünnung keine Fällung giebt, so kann man mit Kaliumbromatlösung ( $\text{KBrO}_3$ ) titiren, indem man als Endpunkt der Titration das Verschwinden der rothen Farbe, welche ein Tropfen Methylorange hervorgerufen hat, annimmt. Die Methode giebt auch bei der Fowler'schen Lösung gute Resultate und würde somit die Normaljodlösung in den Apotheken durch die beständigere Kaliumbromatlösung verdrängen. Der Farbstoff wirkt natürlich dadurch als Indicator, daß er oxydirt wird, nicht etwa wie bei der Acidimetrie, deshalb ist sehr geringe Menge desselben wesentlich für die Schärfe der Endreaction, was der Verfasser nicht erwähnt. Auch der ganz überflüssige Zusatz von Bromkalium zu den ersten Versuchsreihen läßt ein gründliches Überlegen der theoretischen Seite der angewandten Reaction gänzlich vermissen. *v. Lb.*

E. F. Smith u. J. C. Saltar. Elektrolytische Trennungen<sup>4)</sup>. — Hinweis auf eine falsche Angabe in Classen's: „Analyse durch Elektrolyse“. Bei überschüssiger Salpetersäure ist die quantitative

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 495; Chemikerzeit. 17, Rep. 227. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 448—449. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 415—421. — <sup>4)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 351.

Ausfällung von Wismuth nicht durchführbar, da sich auch Wismuthsuperoxyd an der Anode bildet.

*Bs.*

Valerian v. Klecki. Ueber die Trennung der Vanadinsäure von Chromsäure<sup>1)</sup>. — Da die Trennung des Vanadins in Erzen, die Chrom, Eisenoxyd, Thonerde, Mangan enthalten, Schwierigkeiten bereitet, zumal die Trennung des Vanadins von Chrom, so weist Verfasser darauf hin, daß Vanadinsäure aus neutraler oder schwach essigsaurer Lösung durch Uransalze gefällt wird. Da vanadinsaures Uranoxyd in Essigsäure unlöslich ist, ein Tropfen Essigsäure aber schon genügt, um chromsaures Uranoxyd zu lösen, so schlägt Verfasser dieses Verfahren zur Trennung der beiden genannten Metalle vor. Die Fehlerquelle betrug nach Versuchen des Verfassers rund 0,5 Proc., in einzelnen Fällen wohl noch etwas mehr.

*Tr.*

Valerian v. Klecki. Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Vanadin neben großen Mengen von Eisen<sup>2)</sup>. — Substanzen, die sich Eisenchlorid, sowie concentrirter Schwefelsäure gegenüber indifferent verhalten, mit Vanadinschwefelsäure aber eine mehr oder minder intensive Färbung geben, sind nach Versuchen des Verfassers: Papaverin (grünlichgelb), Meconin (grünlichgelb), Saponin (gelb), Peucedonin (dunkel), Jodol (dunkel rothgelb), Chininsulfat (rothgelb), Antifibrin (braun), Traubenzucker (in der Hitze grün, grünblau), Milchzucker (grünlich), Dulcit (grünlich). Alle diese Stoffe geben aber nicht eine intensive, beständige Farbe mit Vanadinschwefelsäure. Dieser Farbenwechsel ist wohl auf die Unbeständigkeit der niederen Oxydationsstufen des Vanadins zurückzuführen. Verfasser hat speciell das Verhalten des Traubenzuckers gegen Vanadinschwefelsäure eingehender untersucht. Hierbei zeigte sich, daß der Farbenwechsel von der Temperatur und der Concentration der Schwefelsäure abhängig ist, die Empfindlichkeit der Reaction ist nicht ausreichend; nur noch bei Centigrammen, nicht mehr bei Milligrammen von Vanadin ist die Reaction zu beobachten. Es läßt sich daher die Bestimmung der Vanadinsäure neben Eisen durch genannte Substanzen nur annähernd erreichen.

*Tr.*

**Bor.** — H. Moissan. Ueber die Bestimmung des Bors<sup>3)</sup>. — Verfasser empfiehlt die Methode von Gooch, welche auf der Einwirkung von Methylalkohol auf Borsäure beruht. Dieses Verfahren hat er abgeändert. Die Substanz wird im geschlossenen Rohre mit

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 5, 380—381. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 374—380. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 116, 1087.

Salpetersäure behandelt, sodann die Flüssigkeit abdestillirt und der Rückstand wiederholt mit Methylalkohol destillirt, um die Borsäure zu verflüchtigen. Die methylalkoholischen Destillate verdampft man über gewogenem Aetzkalk, der aber vor dem Zusatz des Destillates gelöscht worden war, glüht und wägt. Die Gewichtszunahme entspricht der vorhandenen Borsäure. Verfasser hat den zum Abdestilliren der Borsäure dienenden *Apparat* beschrieben. *Br.*

A. K. Reischle. Ueber die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure<sup>1)</sup>. — Verfasser hat diese Methoden einer Kritik unterworfen. Das Verfahren von Gooch<sup>2)</sup>, sowie dasjenige<sup>3)</sup>, bei welchem die Borsäuremenge aus der Gewichtsabnahme nach der Verflüchtigung des Bors als Ammoniumborfluorid abgeleitet wird, wurden näher geprüft. In allen denjenigen Fällen, in welchen die Base der Borate als Sulfat wägbare ist, empfiehlt sich die Verflüchtigung des Bors als Ammoniumborfluorid. In den Fällen, in welchen dies Verfahren unanwendbar ist, kann man sich nicht sicher auf die Resultate der Borsäurebestimmung nach den übrigen Methoden verlassen. Es ist dann vorzuziehen, die Borsäure aus der Differenz zu berechnen. *Br.*

G. A. Le Roy. Ueber die industrielle Bestimmung der Borsäure in den Boronatrocalciten<sup>4)</sup>. — Letztere werden mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salzsäure gekocht, das Filtrat mit Natron neutralisirt, das nunmehrige Filtrat mit Salzsäure angesäuert, die Kohlensäure verjagt und die erkaltete Flüssigkeit, welche Borsäure neben Alkalisulfaten und Chloriden enthält, titrirt. Ein Theil der Flüssigkeit wird mit etwas Orange III (Poirrier) und mit titrirter Natronlauge versetzt, bis die kirschrothe Farbe der sauren Flüssigkeit in Gelb umschlägt. Es ergibt sich so die Menge der freien Salzsäure. Zu einem gleich großen, anderen Theile der salzsauren Lösung fügt man Orange II ( $\beta$ -naphtholbenzolsulfosaures Natrium) und setzt Natronlauge bis zum Auftreten einer dunkelrothen Farbe hinzu. Aus der Differenz der beiden Verbräuche an Natronlauge läßt sich die Menge der Borsäure berechnen. Die Lauge muß frei sein von Carbonaten, Silicaten und Thonerde. Kalilauge oder Ammoniaklösung sind für diesen Zweck unbrauchbar. *Br.*

H. Gilbert. Zur Bestimmung der Borsäure und Analyse des

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 4, 111. — <sup>2)</sup> JB. f. 1887, S. 2413. — <sup>3)</sup> Vgl. Rose's Lebrb. d. analyt. Chemie. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 163; Chem. Centr. 64, II, 291.

Boronatrocalcits und Pandermits<sup>1)</sup>. — Verfasser bespricht zunächst die bekannten Reactionen zum qualitativen Nachweis von Borsäure. Nach seinen Versuchen läßt sich schon bei geringen Mengen von Borsäure ein kräftiges Borsäurespectrum — vier gleich breite, in gleichen Abständen befindliche Linien — erzielen, wenn man durch ein in einer kleinen Waschflasche befindliches Gemenge von concentrirter Schwefelsäure, Flußspath und borsäurehaltiger Substanz einen Strom trockenen Wasserstoffs leitet und die grüne Flamme im Spectroskop beobachtet. Zum quantitativen Nachweis der Borsäure dient nach den Erfahrungen des Verfassers am besten eine exacte Differenzanalyse. — Die wichtigsten Rohmaterialien zur Fabrikation von Borsäure und Borax sind der Boronatrocalcit (Ulexit, Boraxkalk) aus Südamerika und der türkische Pandemit (Priceit). Im Laboratorium des Verfassers wird die Borsäurebestimmung, wie folgt, ausgeführt. Die Bestimmung des Wassers geschieht durch Glühen von etwa 5 g Substanz in bedecktem Porcellantiegel über einfachem Bunsenbrenner bis zum constanten Gewicht. Zur Bestimmung des Sandes werden 10 g mit etwa 50 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,2) und 100 ccm Wasser gekocht und das Ungelöste als Sand in Rechnung gestellt. Das Filtrat wird zu 500 ccm aufgefüllt. Dann werden die Basen in Sulfate übergeführt, indem 100 ccm der Flüssigkeit in einer Platinschale etwas eingedampft und unter Zusatz von 20 ccm reiner 40 proc. Flußsäure und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 2 Thle.  $H_2O$ ) abgeraucht werden. Zuletzt glüht man zum Schmelzen der Sulfate und verflüchtigt die freie Schwefelsäure. Das Gemenge der restirenden Sulfate wird gewogen und darauf durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht. Man fällt erst Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak, dann Kalk und schließlich Magnesia. In weiteren 100 ccm der Lösung wird die Schwefelsäure bestimmt. Das Chlor wird durch Lösen von 2 g Boraxkalk in 10 ccm Salpetersäure und 20 ccm Wasser und folgende Titration nach Volhard bestimmt. Der Gehalt an Kohlensäure wird, wie üblich, festgestellt. Phosphorsäure ist stets nur in Spuren vorhanden. Man rechnet nun Kalk und Magnesia auf Sulfate um, addirt Eisenoxyd und Thonerde zu und subtrahirt von dem Gewicht des zuerst erhaltenen Sulfatgemenges. Man erhält Natriumsulfat als Differenz und berechnet Natron. Somit sind alle übrigen Bestandtheile bestimmt und die Differenz zu 100 ergibt die vorhandene Borsäure, nachdem die dem Chlor

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 531—533.

entsprechende Menge Sauerstoff in Abzug gebracht worden ist. Nach den Untersuchungen des Verfassers kommt dem Boraxkalk die Formel  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO}, 3\text{B}_2\text{O}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$  zu (nach Kraut nur  $15\text{H}_2\text{O}$ ). Auch die oft angeführte Formel  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3 + 2(\text{CaO} + 2\text{B}_2\text{O}_3) + 18\text{H}_2\text{O}$  ist unrichtig. — Verfasser bespricht dann noch die malsanalytische Bestimmung der Borsäure im Boraxkalk. 2 g Boraxkalk werden mit 50 ccm kohlen-saurem Ammoniak angerieben. Nach zwei Stunden wird filtrirt, das Filtrat eingedampft und die Ammoniaksalze vertrieben. Das restirende Natriumborat wird durch 5 ccm Normalsäure und 20 ccm Wasser bei gelinder Wärme in Lösung gebracht und, unter Anwendung von Methylorange als Indicator, mit  $\frac{1}{5}$ -Normal-Natronlauge austitirt. Natron ist als  $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3$ , Kalk als  $2\text{CaO}, 3\text{B}_2\text{O}_3$  in Rechnung zu stellen. Die Analyse des Pandermits wird analog ausgeführt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $4\text{CaO}, 5\text{B}_2\text{O}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ , nicht, wie oft angegeben, der Formel  $2\text{CaO}, 3\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . *Mt.*

G. Krüfs. Ueber die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure<sup>1)</sup>. — Die verschiedenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Borsäure sind neuerdings von A. Reischle auf ihre Brauchbarkeit geprüft worden. Derselbe erhielt bei Gebrauch der verschiedenen Methoden von Marignac, Gooch, Parmentier, Stolba unbrauchbare Resultate und fand, daß das Rose'sche Verfahren (Ann. Chem. 260, 184) bei Anwendung verschiedener Vorsichtsmaßregeln zu annähernd richtigen Resultaten führen kann. Am zweckmäßigsten bestimmt man die Borsäure aus der Gewichts-differenz nach Verflüchtigung des Bors als Ammoniumborfluorid. Man giebt zur Substanz die mehrfache Menge von Fluor-ammonium, erwärmt zur Verflüchtigung des Ammoniumborfluorids und läßt erkalten. Dann giebt man Schwefelsäure zu und entfernt durch Abrauchen zugleich mit der überschüssigen Schwefel-säure die letzten Spuren von Fluorbor- bzw. Ammoniumborfluorid. — Ist es bei der Analyse nicht möglich, die Base des Borats als Sulfat zu wägen, so empfiehlt es sich, dieselbe auf anderem Wege durch mehrere genaue Bestimmungen zu ermitteln. Denn nur dann kann die sich aus der Differenz ergebende Borsäuremenge dem richtigen Werthe entsprechen. *Mt.*

F. Stolba. Ueber die acidimetrische Bestimmung des Kaliumborofluorids<sup>2)</sup>. — Das Verfahren beruht auf der Thatsache, daß letztere Verbindung in der Glühhitze durch Soda im Sinne

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 4, 111—116. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 250.



folgender Gleichung zersetzt wird:  $2(\text{KF}, \text{BF}_3) + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{KF} + 6\text{NaF} + \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$ . Wenn man daher gewogene Mengen des Borofluorids und von Soda anwendet, sowie den Ueberschufs der letzteren in Gegenwart von Lackmus in der Siedehitze alkalimetrisch titriert, so läßt sich berechnen, wie viel Soda durch das Kaliumborofluorid verbraucht worden ist. *Br.*

**Kohlenstoff.** — J. W. Langley. Arbeit der Commissionen über die internationalen Normen für die Analyse von Eisen und Stahl<sup>1)</sup>. — Die amerikanische Commission hat namentlich die Bestimmung des *Gesamtkohlenstoffs* behandelt. Zur Auflösung des Eisens soll eine Lösung von Kupferchloridchlorkalium Verwendung finden, welche mit Salzsäure stark anzusäuern ist. Um zu verhindern, daß bei der Verbrennung des Kohlenstoffs, welcher letztere zufolge Th. M. Drown auch nach sehr gutem Waschen noch Chloridverbindungen enthalten kann, letztere in die Absorptionsgefäße für die Kohlensäure gelangen, soll sich in der Verbrennungsröhre gegen das Ende hin ein zu erheizendes Silberblech befinden. Ferner schalte man vor das Absorptionsgefäß mit Kalilauge ein solches ein, welches mit Schwefelsäure stark angesäuerte Eisenvitriollösung enthält, und ein anderes mit trockenem Kupfervitriol-Bimsstein. *Br.*

Göttig. Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichen Verfahrensweisen der Bestimmung des im Eisen enthaltenen Gesamtkohlenstoffs<sup>2)</sup>. — Die Methode, nach Art der organischen Elementaranalyse durch Oxydation den Kohlenstoff im Eisen zu bestimmen, liefert zu niedrige Resultate, läßt das Ende der Verbrennung nicht erkennen und ist zu theuer. Dagegen kann man durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure ohne vorherige Trennung des Eisens vom Kohlenstoff die Bestimmung ausführen. Es ist jedoch rathsam, die Chromsäure im Ueberschufs und die Schwefelsäure nicht zu verdünnt anzuwenden und zur Verbrennung etwa dennoch entweichender Kohlenwasserstoffe die Gase über glühendes Kupfer zu leiten. Wenn das Eisen aber durch Auflösen in Kupfersalzlösungen entfernt wird, dann ist die Trennung des Kupfers vom Kohlenstoff nur nöthig, wenn die Oxydation auf trockenem Wege erfolgen soll. *v. Lb.*

A. Ledebur. Prüfung der Zuverlässigkeit der gebräuchlichsten Verfahrensweisen zur Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs<sup>3)</sup>. — Der Verfasser empfiehlt auf Grund eingehender

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 448. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 294—296. — <sup>3)</sup> Dasselbst, Rep. 259.

Untersuchungen das Verfahren von Sävström, wobei nur zu beachten ist, daß bei graphitfreiem Eisen vorher eine Zerlegung mit Kupfersulfat stattzufinden hat. Hat man Entwicklung schwefliger Säure zu befürchten, so muß man zu ihrer Absorption Bleichromat einschalten. Alle zur Verwendung kommende Schwefelsäure ist mit wenig Chromsäure zu versetzen, da andernfalls die Resultate zu hoch ausfallen. Die Bestimmung des Graphits geschieht dadurch, daß man 1 g Eisen in Salpetersäure löst, den Graphit durch ein geglühtes Asbestfilter abfiltriert, bei 120° trocknet, wägt, und dann im Luftstrom verbrennt. Dann wägt man das Filter zurück. *v. Lb.*

W. Hempel. Vergleichender Bericht über eine Experimentaluntersuchung, ausgeführt zum Zweck der Prüfung der gebräuchlichsten Verfahrensweisen der Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs und einer in Folge dieser Arbeit ermittelten neuen exacten Methode<sup>1)</sup>. — Verfasser hat die Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen einer Prüfung unterzogen. Ferner gab er folgendes Verfahren zur Erreichung des genannten Zweckes an. Man löse im Vacuum 0,5 g des Eisens in Gegenwart von etwa 2,3 g Quecksilber in einer Mischung von Chromsäure, Schwefelsäure und Wasser. Es wird sodann in dem austretenden Gemische von Luft, Sauerstoff und Kohlensäure die letztere durch Absorption mit Natronlauge volumetrisch bestimmt. *Br.*

G. Lunge. Gasvolumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl und Eisen<sup>2)</sup>. — Verfasser hebt hervor, daß das von ihm und Marchlewski<sup>3)</sup> herrührende Verfahren zur gasvolumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl und Eisen einfacher und genauer ist als das gewichtsanalytische. Er machte einige Bemerkungen zu seiner Methode. *Br.*

Otto Pettersson und August Smith. Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl<sup>4)</sup>. — Die von den Verfassern für die Bestimmung des Kohlenstoffs im graphitfreien Eisen ausgearbeitete Methode beruht darauf, daß durch schmelzendes Kaliumbisulfat sowohl das Eisen, wie auch der im Eisen enthaltene Kohlenstoff (unter gleichzeitiger Reduction der Schwefelsäure zu SO<sub>2</sub>) oxydiert werden: die aus dem Kohlenstoff gebildete Kohlensäure wird von der schwefligen Säure getrennt und bestimmt. Die zu analysierende

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 319. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 728.  
— <sup>3)</sup> Dasselbst 1891, S. 412. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 385—403.

Eisenprobe wird in einem nach unten gebogenen Rohre von schwer schmelzbarem Glase in einem Strome von kohlenensäurefreier Luft in Kaliumbisulfat (etwa 35 g) (welches vorher durch Schmelzen gereinigt worden war) aufgelöst, das entwickelte Gas zur Befreiung von schwefliger Säure über eine Schicht von feuchtem Chromsäureanhydrid, dann zur vollständigen Verbrennung geringer Mengen von Kohlenwasserstoffen über glühendes Kupferoxyd geleitet und in eine Barytlösung geleitet. Die aus dem gebildeten Baryumcarbonat durch Chlorwasserstoffsäure in Freiheit gesetzte Kohlensäure wird dann nach einem von Pettersson früher (Ber. 23, 1403) angegebenen Verfahren (JB. f. 1890, S. 2419) volumetrisch bestimmt. Die Resultate sind bis auf eine Einheit der zweiten Decimalstelle des procentischen Gehaltes genau. Der Gehalt der Reagentien an Kohlensäure muß vorher bestimmt werden. Bei graphithaltigem Eisen können die bei dem Behandeln mit Kaliumbisulfat ungelöst zurückbleibenden Graphittheilchen am bequemsten nach dem Auflösen der Schmelze in Salzsäure auf Asbest in einem Platintrichter abfiltrirt und getrocknet werden. Man wägt dann den Trichter, verbrennt den Graphit durch Erhitzen in einem Strom von nitrosen Dämpfen und wägt zurück. *Br.*

Richard Lorenz. Ueber Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methode derselben<sup>1)</sup>. — Zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl sind bis jetzt folgende Methoden vorgeschlagen worden: Der Wöhler'sche Chlorproceß beruht darauf, eine abgewogene Menge Eisen bei schwacher Rothgluth durch einen Chlorstrom zu zersetzen. Alle Kohle bleibt zurück, während das Eisenchlorid sublimirt. Diese Methode liefert aber zu niedrige Werthe, weil Verluste durch die Bildung von Chlorkohlenstoffen bedingt werden. Die Berzelius'sche Methode, die von verschiedener Seite Aenderungen erfahren hat, beruht darauf, daß das zu analysirende Eisenstück mit einer Lösung von Kupfersulfat oder Kupferchloridchlorammonium übergossen wird, wobei das Eisen gegen Kupfer ausgetauscht und Kohlenstoff ausgeschieden wird, der durch Verbrennung als CO<sub>2</sub> bestimmt werden kann. Aber auch diese Methode liefert schlechte Resultate, weil die Reaction bei der Benutzung des Chlorids sehr langsam verläuft, kein reiner Kohlenstoff, sondern ein gechlorter organischer Körper abgeschieden wird und bei der Verwendung von Kupfersulfat durch eine fortwährende Kohlenwasserstoffentwicklung Verluste

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 313—324, 395—397, 411—414, 635—637.

entstehen. Eine dritte Methode, die von v. Jüptner<sup>1)</sup> vorgeschlagen und von Rümp<sup>2)</sup> modificirt worden ist, besteht darin, das Eisen mit Kupfersulfatlösung zu übergießen und den ausgeschiedenen Kohlenstoff in demselben Gefäße durch Chromsäure und Schwefelsäure zu  $\text{CO}_2$  zu oxydiren. Auch bei dieser Methode sind die Resultate zu niedrig, da sich Kohlenwasserstoffe bilden, die wenigstens zum Theil der Verbrennung durch das Chromsäuregemisch entgehen. Im Gegensatz zu diesen Methoden, die mehrere Operationen erfordern, steht die bereits von Regnault<sup>3)</sup> 1839 benutzte directe Verbrennung der Stahlprobe durch Bleichromat und Kaliumchlorat. Diese Methode ist aber unter gewöhnlichen Umständen nicht gut brauchbar, da sich die Eisentheilchen mit einer Schicht von Eisenoxyd überziehen, die ein Weitergehen der Oxydation verhindert. Diesem Fehler kann aber abgeholfen werden, wenn die reagirenden Bestandtheile im geschmolzenen Zustande zur Einwirkung gebracht werden. Zu diesem Zwecke hat der Verfasser einen besonderen, den Glaser'schen Verbrennungsöfen ähnlichen Ofen construirt, der durch geeignete Einstellungen schnell große Hitzeeffekte erzielen läßt. Zur Analyse werden 2 bis 4 g der zu untersuchenden Probe in einem Porcellanschiffchen mit Bleichromat gemischt und in einem Porcellanrohre in den eben erwähnten Ofen gebracht. Dieses Rohr steht an dem einen Ende mit einem Luft- und Sauerstoffgasometer in Verbindung, wodurch sowohl alle etwa im Apparate vorhandene Kohlensäure ausgetrieben, als auch die Verbrennung in Sauerstoff vorgenommen werden kann, und auf der anderen Seite mit einem zweiten Porcellanrohr, das mit Kupferoxyd beschickt ist und in einem gewöhnlichen Verbrennungssofen liegt. Durch Erhitzen bis zur Weißgluth wird die Verbrennung hervorgerufen und das  $\text{CO}_2$  in Natronkalkröhren aufgefangen. In dieser Weise werden richtige Resultate erhalten.

Hz.

Frank Julian. Laboratoriumsnotizen. Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen<sup>4)</sup>. — Da bei der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs nach der Kupferchloridchlorammonmethode der Kohlenstoff in einer schlecht zu filtrirenden Form zurückbleibt, so bringt Verfasser die Eisenfeilspäne auf ein in dem Becherglase aufgehängtes Drahtnetz und übergießt sie mit der Kupferlösung. Man kann so den Kohlenstoff leichter auswaschen. Den

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 54, 778. — <sup>2)</sup> Stahl u. Eisen 1891, S. 581. — <sup>3)</sup> Ann. chim. phys. 30, 352. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 113–116; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 393–394.

Kohlenstoff verbrennt er im Luft- oder Sauerstoffstrome. Bei der *Fällung des Mangans* als Superoxyd aus salpetersaurer Lösung durch chloresaurer Kalium wird mit dem Superoxyd etwas salpetersaures Mangan und salpetersaures Eisen niedergefallen, in Folge dessen ist bei der gewichtsanalytischen Bestimmung die Menge des Mangans zu hoch, bei der maßanalytischen zu niedrig. Bei der *Bestimmung des Phosphors* in der *Phosphorbronze* muß der Phosphor durch Oxydation mit Kaliumchlorat in eine durch Molybdänsäure fällbare Form übergeführt werden, wie bei der Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl. *Tr.*

Ein sehr *empfindliches Reagens auf Kohlenoxyd*. — Aus der Zeitschrift „Der Gastechniker“ ist in ein französisches Journal<sup>1)</sup> die Angabe eines sehr empfindlichen Reagens auf Kohlenoxyd übergegangen. Es handelt sich um eine ammoniakalische Auflösung von Silbernitrat. Letztere wird beim Durchstreichen von Kohlenoxyd braun und setzt schwarze Flocken von metallischem Silber ab. Gleichzeitig bildet sich Kohlensäure. *Br.*

N. Gréhaut. Recherche de la proportion d'oxyde de carbone qui peut être contenue dans l'air confiné, à l'aide d'un oiseau employé comme reactif physiologique<sup>2)</sup>. — Verfasser weist nach, daß mit Hilfe seiner physiologischen Methode noch Mengen von  $\frac{1}{10000}$  Kohlenoxyd in der Luft nachgewiesen werden können. Die Methode beruht auf einer Analyse der Blutgase eines Vogels, der längere Zeit in der auf Kohlenoxyd zu untersuchenden Atmosphäre geathmet hat. *Bs.*

J. H. Hoseason<sup>3)</sup> beschreibt einen billigen und brauchbaren Apparat für die gewichtsanalytische Kohlensäurebestimmung, der außerdem leicht ist und einfach hergestellt werden kann. Durch den Stopfen eines Reagirglases führt eine Röhre, die sich nach oben hin erweitert. Durch den Stopfen dieser Erweiterung, die als Säurebehälter dient, geht ein Glasstab. An diesem ist unten ein Stückchen Gummi befestigt, das beim Niederführen des Glasstabes den engeren Theil der Röhre verschließt. Die Kohlensäure wird in einem zweimal U-förmig gebogenen Rohre, das durch den Stopfen des Reagirglases geht, und dessen einer Schenkel mit Calciumchlorid beschickt ist, getrocknet. Die Handhabung des Apparates ergibt sich von selbst. *Ps.*

Von Charles A. Catbin<sup>4)</sup> wird ein verbesserter Apparat für die volumetrische Bestimmung von Kohlendioxyd und anderen

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, I, 641. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 116, 235—236. —

<sup>3)</sup> Pharm. J. Trans. 52, 216—217. — <sup>4)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 614—618.

Gasen vorgeschlagen, der die Messung größerer Gasmengen als der Scheibler'sche gestattet. Wie bei diesem sind das Zersetzungsgefäß, die Flasche mit dem Kautschukballon und das Wasserreservoir mit dem Druckballon gebildet; nur hat das Zersetzungsgefäß noch ein Thermometer. Die graduirte Gasmessröhre bei dem Scheibler'schen Apparat ist durch eine Flasche (im Folgenden „graduirte“ genannt) ersetzt, deren oberer Theil durch eine mit Marke versehene Röhre mit der Ballonflasche und deren unterer Theil mit einer horizontalen Röhre verbunden ist, deren anderes Ende mit dem Wasserreservoir in Verbindung steht. Von dieser Röhre führen Hähne zu einem Druckausgleichsrohre, zu vier Pipetten von 50, 100, 200 und 400 ccm Inhalt und zu einer 50 ccm-Bürette. Man füllt zunächst das Wasserreservoir, und von diesem aus die Bürette, die Pipetten und die graduirte Flasche, darauf die Druckausgleichsröhre mit Wasser. Dann wird die Gasentwickelungsflasche angeschlossen und die Zersetzung vorgenommen. Das Gas dehnt den Kautschukballon aus; die aus seinem Behälter verdrängte Luft treibt ein dem Gase gleiches Volumen Wasser aus der graduirten in die Reservoirflasche. Nachdem die Temperatur in dem Zersetzungsgefäß wieder die des Zimmers geworden ist, wird auf das Reservoir ein Druck ausgeübt und die Flüssigkeiten in der graduirten Flasche und dem Druckausgleichsrohre werden ins Niveau gebracht. Man läßt nun in die graduirte Flasche aus den Pipetten und der Bürette so viel Wasser einlaufen, daß das ursprüngliche Niveau wieder hergestellt wird, und mißt so das Volumen des entwickelten Gases. Bei der Berechnung der Procentzahl nach den Tabellen von Dietrich<sup>1)</sup>, die nicht ganz genau sind und für diesen Apparat nicht weit genug gehen, sollte die Löslichkeit des Gases für jede Reihe gleichartiger Versuche von dem Experimentator selbst festgestellt werden, da die Löslichkeit des Gases in der zur Zersetzung gebrauchten Säure je nach den vorhandenen Salzen schwankt. Mit dem Apparat kann eine Kohlensäurebestimmung in 10 bis 15 Minuten mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{10}$ , ja meist von  $\frac{2}{100}$  bis  $\frac{3}{100}$  Proc. ausgeführt werden. Ps.

Max Teich. Die Methode von Petterson und Palmquist zur Bestimmung von Kohlensäure in der Luft<sup>2)</sup>. — Verfasser vergleicht das Verfahren der genannten Autoren mit dem Pettenkofer'schen und findet dabei nur sehr geringe Differenzen. Das

<sup>1)</sup> Vgl. JB. f. 1865, S. 688. — <sup>2)</sup> Arch. Hyg. 19, 38—50; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 105.

letztenannte Verfahren liefert etwas höhere Zahlen als die Methode von Petterson-Palmquist. Auch ist der erwähnte Apparat handlich und ist die Einfachheit der Füllung mit der zu untersuchenden Luft besonders hervorzuheben. Für die Luftprobenentnahme ausserhalb des Laboratoriums wird vom Verfasser der Apparat von Fossek empfohlen, zur Bestimmung der Kohlensäure dient dann wieder der Apparat von oben genannten Autoren.

*Tr.*

Wolpert's Methode zur Untersuchung der Luft hinsichtlich ihres Kohlensäuregehaltes. — Wolpert<sup>1)</sup> gab eine Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft an. Bei derselben wird, mit Hülfe einer besonderen Vorrichtung, zu einem gemessenen Volum einer Sodalösung von bekanntem Gehalte, welcher Phenolphthalein zugesetzt worden war, so viel von der zu untersuchenden Luft gebracht, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. Aus dem verbrauchten Luftvolum ergibt sich deren Kohlensäuregehalt mit Hülfe der Ablesung an einer empirischen Scala.

*Br.*

**Silicium.** — H. Rubricius. Ueber eine einfache Siliciumbestimmung im Roheisen<sup>2)</sup>. — Man löst unter allmählichem Erwärmen 5 g der sehr feinen Probe in 25 bis 30 ccm Salzsäure von 1,15 spec. Gew., verdünnt die Lösung auf ca. 150 bis 200 ccm und filtrirt. Den Rückstand wäscht man erst mit heissem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure, 2 Thle. Wasser) und zuletzt wieder mit heissem Wasser. Das Filter wird im Platintiegel verkohlt, die Kohle unter Salpeterzusatz verbrannt und die Schmelze mit einer 40 proc. Salmiaklösung, dargestellt durch Auflösen von 30 g reinstem Salmiak in 75 ccm Wasser, durchtränkt. Die Kieselsäure scheidet sich bald als flockige, wasserhaltige Masse ab. Man verdünnt auf das zwei- bis dreifache Volumen, filtrirt, wäscht mit salmiakhaltigem, dann mit heissem Wasser, trocknet und wägt. Man erhält bis auf 0,1 Proc. genaue Resultate, so daß die Methode, da sie in zwei Stunden zu Ende geführt werden kann, für die Praxis empfehlenswerth scheint.

*Mt.*

T. W. Hogg. On the analysis of ferrosilicon and siliceous spiegel<sup>3)</sup>. — Bei der Analyse wird das Ferrosilicium in Königswasser gelöst und die Lösung zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft. Dabei schließt die Kieselsäure Eisen ein, und es ist selbst durch Kochen mit Salzsäure nicht möglich,

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, I, 642. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 101. — <sup>3)</sup> Chem. News 67, 27—28.

alles Eisen wieder auszuziehen. Für praktische Zwecke empfiehlt Verfasser die Kieselsäure direct von der Lösung abzufiltriren und das gefundene Resultat um 0,2 Proc. zu erhöhen, da bei den verschiedensten Versuchsanalysen von Ferrosilicium mit 10 bis 15 Proc. Silicium lösliche Kieselsäure stets innerhalb der Grenzen von 0,1 bis 0,3 Proc. gefunden wurde. Bei genaueren Bestimmungen ist etwa vorhandene Titansäure wie üblich zu entfernen, dann die Hauptmenge der Kieselsäure abzufiltriren und der Rest der Kieselsäure durch Eindampfen des Filtrates gesondert zu bestimmen. *Mt.*

Allen P. Ford. Notiz über die Bestimmung von Kieselsäure nach Drown's Methode<sup>1)</sup>. — Der Verfasser findet die Angabe Dudley's, dafs man zu wenig Kieselsäure findet, wenn man nach dem Unlöslichmachen der Kieselsäure und Verdünnen nicht bald filtrirt, nicht bestätigt. *v. Lb.*

Oskar Textor. Eine Methode zur raschen Analyse von Hochofenschlacken<sup>2)</sup>. — Um Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Magnesia und Schwefel in ein bis zwei Stunden zu bestimmen, arbeitet man mit drei Portionen. In der ersten bestimmt man den Schwefel, in der zweiten Kieselsäure und Thonerde und in der dritten Kalk und Magnesia. Der Schwefel wird bestimmt, indem man die Schlacke in Salzsäure unter Zusatz gemessener Jodlösung löst. Die Jodlösung wird zum Theil durch den entwickelten Schwefelwasserstoff reducirt und dann der Ueberschufs zurücktitrirt. Kieselsäure und Thonerde werden in der üblichen Weise ermittelt. Um in der dritten Probe Kalk und Magnesia zu bestimmen, wird die Kieselsäure nicht unlöslich gemacht, sondern mit Thonerde durch Ammoniak gefällt und das Filtrat in zwei Theile getheilt. In beiden Theilen fällt man Kalk als Oxalat, filtrirt den einen Calciumoxalatniederschlag, zersetzt ihn nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt die Oxalsäure mittelst Kaliumpermanganat auf titrimetrischem Wege. Von dem anderen Theile des mit Oxalat versetzten Filtrates von Kieselsäure und Thonerde wird ein aliquoter Theil abfiltrirt und ohne auszuwaschen die Magnesia durch Natriumphosphat und Schütteln in einer Maschine gefällt, der Niederschlag filtrirt, gewaschen und geglüht. *Tr.*

Aller. Schnelle Probirmethoden. Eisen<sup>3)</sup>. — Verfasser gab

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 338 oder J. anal. and appl. Chem. 7, 277—278.

— <sup>2)</sup> J. anal. and appl. Chem. 7, 257—262; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 340—341. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 858; Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 52, 106—107.



schnell ausführbare Methoden an zur Bestimmung von *Metallen* und *Metalloiden* (*Eisen, Zink, Mangan, Blei, Kupfer, Schwefel*) in *Erzen*, sowie von *Kieselsäure, Calcium, Eisen, Mangan* in *Hochfenschlacken*. Br.

**Zinn.** — Thomas Moore. Untersuchung von Zinnstein<sup>1)</sup>. — Verfasser hat die verschiedenen Methoden zur Untersuchung von Zinnerz geprüft. Man kann auch durch Behandeln mit Königswasser den grössten Theil der verunreinigenden Metalle entfernen, ohne Zinnverlust befürchten zu müssen und dadurch die Analyse wesentlich einfacher gestalten. Verfasser empfiehlt, das Erz mit Zinkstaub in der Muffel zu glühen. Das erhaltene Gemisch von Zinn und Zinkoxyd wird in einem Gefäß, welches mit einem Kohlensäureentwickler verbunden ist, in Salzsäure gelöst, von ungelöster Kieselsäure etc. abfiltrirt und der heissen Lösung Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt. Man läßt erkalten, titirt das aus dem Zinnchlorür entstandene Eisenchlorür mit Kupferchlorürlösung und Rhodankalium als Indicator (nach Winkler) und berechnet aus dem reducirten Eisenchlorid den Zinngehalt. Mt.

N. Warren. The decomposition of tin slags by the fluoride methode<sup>2)</sup>. — Nach einer Kritik der bisherigen Methoden giebt der Verfasser für die Analyse der Zinn und Antimon enthaltenden Schlacken Folgendes an. Man löst in einer Mischung gleicher Theile Salzsäure und Flußsäure die fein gepulverte Schlacke in einer Platinschale und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile. In dem einen fällt man Zinn und Antimon mit Schwefelwasserstoff und bestimmt sie gemeinsam als Oxyde. Die zweite Hälfte, ammoniakalisch gemacht und mit einem grossen Ueberschuß von Oxalsäure wieder gesäuert, läßt mit Schwefelwasserstoff nur das Zinnsulfid fallen, welches dann als Oxyd bestimmt wird. Das Antimonoxyd ergibt sich aus der Differenz. v. Lb.

A. Fränkel. Analyse von Zinnsalz und Zinkstaub<sup>3)</sup>. — Für ersteren Zweck empfiehlt Verfasser die Titration mit Kaliumdichromat, für den zweiten das Verfahren von Drewsen in etwas abgeänderter Form. Br.

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 267—268. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 16. — <sup>3)</sup> Dingl. pol. J. 289, 213.

## Metalle.

**Alkalien.** — J. u. S. Wiernik. Wie sollen Analysen von Salzsoolen und Kochsalz ausgeführt und berechnet werden?<sup>1)</sup> — Die Verfasser haben ihre Ansicht darüber geäußert, wie Analysen von Salzsoolen und Kochsalz ausgeführt werden sollen. *Br.*

K. Müller. Ueber ein einheitliches Verfahren bei Untersuchung der Kalidünger u. s. w.<sup>2)</sup> — Auf der 1892 zu Berlin abgehaltenen V. Hauptversammlung des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche ist über ein einheitliches Verfahren bei der Untersuchung der Kalidünger gehandelt worden. *Br.*

E. W. Hilgard. Zur Bestimmung des Kaliums<sup>3)</sup>. — Verfasser zieht die Wägung des reducirten Platins der des Kaliumplatinchlorids vor. Er gebraucht einen kleinen Platintiegel, der vom Boden aus zur Hälfte mit Platinschwamm gefüllt ist. Der Platinschwamm befördert die Zersetzung des Doppelsalzes, so daß dieselbe rasch und ruhig bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur vor sich geht. Ist die Zersetzung vollständig erfolgt, so erhitzt man noch stark und andauernd, um den Platinschwamm zusammenhängend zu erhalten. Nach dem Erkalten giebt man circa zwei Tropfen concentrirter Salzsäure in den Tiegel. Zeigt sich beim Erwärmen die geringste Gelbfärbung, so wird die Säure abgeraucht und das Glühen wiederholt, wobei man etwas Oxalsäure zusetzen kann. Oft rührt die Gelbfärbung von einer Spur Eisenchlorid her und erscheint auch nach dem zweiten Glühen auf Salzsäurezusatz wieder. Dann wäscht man durch wiederholtes Decantiren bei einseitigem Erwärmen des Tiegels bis zur Siedehitze, glüht und wägt. Die Resultate sind etwas niedriger als die durch die Wägung als Doppelsalz erhaltenen, und das zuerst abgegossene Waschwasser enthält meistens Spuren von Erden und Chlornatrium. Die Filterasche darf nicht berücksichtigt werden, da dieselbe vollständig in Lösung geht. — Die Zersetzung geht um so leichter und rascher vor sich, je länger der betreffende Platintiegel schon im Gebrauch gewesen ist. *Mt.*

A. Villiers und Fr. Borg. Ueber die Einwirkung von Zink und Magnesium auf Metalllösungen und die Bestimmung des Kaliums<sup>4)</sup>. — Die Methode, Metalle in ihren Lösungen durch

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 43. — <sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 171.  
— <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 184—186. — <sup>4)</sup> Compt. rend. 116, 1524—1527.

andere (Zink, Magnesium) zu ersetzen, ist nur beschränkt anwendbar (Cu, Au, Pt). In den meisten Fällen werden die Metalle nicht rein, sondern als Legierungen, die mehr oder weniger Zink bzw. Magnesium enthalten, ausgeschieden. Ein weiterer Fehler wird durch die Unreinheit der Metalle herbeigeführt. So erhielt Verfasser bei den verschiedenen Fällungen durch Zink nur mit dem durch Elektrolyse, aus einer reinen ammoniakalischen Zinksulfatlösung ausgeschiedenen Zink ein annähernd richtiges Resultat. Das im Handel vorkommende bandförmige Magnesium genügte vollkommen zur Bestimmung von Cu, Au, Pt und damit auch für die Fällung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid. Zur Kaliumbestimmung löst Verfasser das wie gewöhnlich erhaltene Doppelsalz in kochendem Wasser, setzt wenig Salzsäure zu und führt so lange kleine Stückchen von Magnesium in die Lösung, bis dieselbe entfärbt ist. Das so gefällte Platin läßt sich leicht sammeln und auswaschen. Kalium wird aus dem Platin berechnet.

*Mt.*

Alexander Bayer. Ueber directe Bestimmung von Kali und Natron mittelst der Bitartratmethode<sup>1)</sup>. — Verfasser hat eine Methode ausgearbeitet, nach der sich Kalium und Natrium quantitativ bestimmen lassen, indem er die Löslichkeit des Kaliumbitartrats im Gegensatz zu der des Natriumbitartrats in alkoholischer Lösung von verschiedener Concentration berücksichtigte. Zur Kaliumbestimmung wird der alkoholischen Lösung so viel kohlensaures Natrium zugesetzt, als der vorhandenen Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure zusammen entspricht, so daß alle diese als an Natron gebunden zu betrachten sind. Alsdann wird Essigsäure, sowie Weinsäure im Ueberschuß, zugesetzt. Durch Erhitzen wird die Bildung des Kaliumbitartrats gefördert und so viel Alkohol zugegeben, daß dessen Gehalt in der Flüssigkeit 25 Proc. beträgt. Nach zweistündigem Absetzen wird die klare Lösung filtrirt, der Niederschlag erst mit 25 proc., dann mit 50 proc. Alkohol gewaschen, um alles Natriumbitartrat zu entfernen, und dann der Niederschlag nebst Filter kochend mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge unter Gebrauch von Phenolphthaleïn als Indicator bis roth titirt. — Kalibestimmung. (Nur anwendbar bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen.) Bei einer Potaschenanalyse werden 15 g Substanz in 500 ccm Wasser gelöst, 25 ccm der Lösung im Becherglase mit 0,3 ccm krystallisiertem Natriumcarbonat und etwa 6 ccm 80 proc. Essigsäure versetzt und dann

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 686—687.

2,4 g krystallisierte Weinsäure zugefügt und erhitzt. Nach Erkalten mischt man 11 ccm absoluten Alkohol hinzu und läßt zwei Stunden stehen. Dann wird filtrirt, mit 30 ccm 25 proc. Alkohols versetzt, zwei bis drei Minuten gemischt, abfiltrirt und noch so lange mit 50 proc. Alkohol gewaschen, bis 5 ccm Filtrat mit zwei Tropfen Lackmus nur zwei Tropfen  $\frac{1}{20}$ -Normal-Natronlauge zur Blaufärbung benöthigen. Man erhält 60 ccm Filtrat von 25 Proc. Alkoholgehalt und verbraucht circa 60 ccm 50 proc. Alkohols zum Waschen. Die Lösungscoefficienten wurden durch directe Titrirung der erhaltenen Lösungen von reinem Kaliumbitartrat in 25 proc. und 50 proc. Alkohol ermittelt. Es wurden verbraucht pro 100 ccm 50 proc. Alkohol 2,4 ccm, pro 100 ccm 25 proc. Alkohol 7,0 ccm  $\frac{1}{20}$ -Normal-Natronlauge. Bei Berechnung addirt man die Cubikcentimeter der Lösungscoefficienten direct zu den Cubikcentimetern der zur Titration verbrauchten Natronlauge. Die Lösungscoefficienten für Natriumbitartrat sind fast 15 mal so grofs. Sie betragen für 100 ccm 50- bzw. 25 proc. gesättigte Alkohollösung 33,6 bzw. 116 ccm  $\frac{1}{20}$ -Normal-Natronlauge. In gesättigten 25 proc. alkoholischen Lösungen von Natriumbitartrat ist Kaliumbitartrat unlöslich. Den Lösungscoefficienten des Kaliumbitartrats braucht man erst dann mit in Rechnung zu ziehen, wenn sich die körnige Structur des Kaliumbitartrats frei von den nadelförmigen Krystallen des Natriumbitartrats zeigt. — Bei der Natriumbestimmung geht man davon aus, dafs Natriumbitartrat in 25 proc. Alkohol 15 mal löslicher ist als Kaliumbitartrat, und dafs sich Ammoniumbitartrat in Gegenwart von Kaliumsalzen mit diesen in Kaliumbitartrat und Ammoniumsalze umsetzt. Verfasser hat durch Versuche festgestellt, dafs das in einer Lösung von 25 Proc. Alkoholgehalt in Gegenwart von überschüssigem Ammoniumbitartrat gefundene Kaliumbitartrat nur ein Drittel der dem Lösungscoefficienten entsprechenden Kalimenge gleich ist. Unter diesen Bedingungen mufs also die Existenz eines Bitartrats der abgekürzten Formel  $(\frac{1}{3} K + \frac{2}{3} Am)_2$  vorausgesetzt werden. In der filtrirten Lösung findet sich also alles Natrium, sowie ein Drittel des dem angeführten Lösungscoefficienten entsprechenden Kaliumbitartrats in 25 proc. alkoholischer Lösung vor und können beide als Chloride leicht gewogen werden. — Zur Ausführung der Analyse werden 150 ccm der oben erwähnten Potaschenlösung mit 20 ccm 80 proc. Essigsäure versetzt, 16 g krystallisiertes Ammoniumbitartrat zugesetzt, fast zum Kochen erhitzt und dann die erkaltete Flüssigkeit in einen 250 ccm fassenden Kolben gebracht. Hierauf werden 63 ccm absoluter Alkohol zugefügt und der Kolben bis zur Marke

mit Wasser gefüllt. Nach zwei Stunden wird durch ein trockenes Filter gegossen und das erhaltene Filtrat unter Zusatz von 3 ccm concentrirter Salpetersäure verdampft, erhitzt und zur Verkohlung der Weinsäure und zur Verjagung der Ammonsalze geglüht. Man nimmt mit Wasser auf, versetzt mit Chlorbaryum, dann mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon, filtrirt wieder, wäscht, dampft in der gewogenen Platinschale ab und erhitzt. Es resultirt ein Gemenge von NaCl und KCl, von welchem für KCl der berechnete, reducirte Coëfficient

$$\frac{1}{3} \times \frac{2 \times 7 \times 7,46}{1000} = 0,0348 \text{ g KCl}$$

für 250 ccm abzuziehen ist.

*Mt.*

Th. Breyer und H. Schweitzer. Kalibestimmung nach der Methode Lindo-Gladding<sup>1)</sup>. — Bezugnehmend auf einen Artikel von A. F. Hollemann, führen Verfasser, um zu zeigen, daß auch andere Autoren die Lindo-Gladding'sche Methode für nicht zuverlässig erklären, eine Mittheilung von B. v. Herff an, aus der hervorgeht, daß die genannte Methode zu hohe Werthe liefert. *Tr.*

Th. Breyer und H. Schweitzer. Lindo-Gladding'sche Methode zur Kalibestimmung<sup>2)</sup>. — Verfasser wenden sich gegen einen Artikel von A. F. Hollemann und zeigen, daß die Einwände von Hollemann nicht sachgemäß sind und die Lindo-Gladding'sche Methode nach wie vor als analytische Methode zu verwerfen ist. *Tr.*

H. L. Wells. Ueber eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Cäsium und zur Darstellung reiner Cäsium- und Rubidiumverbindungen<sup>3)</sup>. — Für die Bestimmung des Cäsiums neben Rubidium und Kalium benutzt Verfasser die geringe Löslichkeit des Cäsiumchlorid-Bleitetrachlorids, Cs<sub>2</sub>PbCl<sub>6</sub><sup>4)</sup>, in Salzsäure. *Br.*

**Erdalkalien.** — Vizern. Volumetrische Bestimmung des Calciums, Strontiums und Baryums<sup>5)</sup>. — Die durchaus neutrale Salzlösung wird bei Siedehitze mit Normal-Natriumcarbonatlösung und Phenolphthalein als Indicator bis zur Rosafärbung der Flüssigkeit unter stetem Umrühren titrirt. Man erhält ziemlich befriedigende Resultate. *Mt.*

A. F. Hollemann. Methode der Bestimmung des Kalkgehaltes im Thomasphosphatmehl und in anderen Phosphaten<sup>6)</sup>

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 101—102. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 244—245. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 4, 341. — <sup>4)</sup> Daselbst, S. 335. — <sup>5)</sup> Chem. Centr. 65, I, 106; J. Pharm. Chim. 28, 442—443. — <sup>6)</sup> Maandbl. v. nat. 18, 1—4; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 796.

— Um in Producten, die Phosphorsäure, Eisen, Mangan, Aluminium enthalten, Kalk auf einfache Weise zu bestimmen, giebt es zwei Wege. Nach Classen behandelt man die beinahe zur Trockne verdampfte, saure Lösung des Phosphats mit einem Ueberschuss concentrirter Kaliumoxalatlösung, wobei nur Kalk fällt, während die übrigen Basen lösliche Doppelsalze bilden. Der andere Weg besteht darin, dass man den Kalk aus der sauren Lösung mittelst Schwefelsäure und viel starkem Alkohol ausfällt. Beide Verfahren liefern befriedigende Resultate, wenn neben Kalk nur wenige Procente der anderen Basen zugegen sind, führen aber nicht zum Ziele, wenn, wie z. B. in der Thomasschlacke, die Menge der Basen zu hoch wird. Im letzteren Falle gelangt man jedoch zum Ziele durch Combination der beiden genannten Methoden. Man fällt erst nach Classen, löst den entstandenen Niederschlag in Salzsäure wieder auf und fällt dann den Kalk als Calciumsulfat. Dieses wäscht man dann mit Alkohol nach, bis Methylorange keine saure Reaction mehr erkennen lässt, und trocknet dann bis zum constanten Gewicht. *Tr.*

Philip. E. Browning. Der Einfluss von freier Salpetersäure und von Königswasser auf die Fällung von Baryum als Sulfat<sup>1)</sup>. — So lange überschüssige Schwefelsäure vorhanden ist, wirkt weder Salpetersäure noch Königswasser merklich lösend auf gefälltes Baryumsulfat, selbst wenn die Flüssigkeit 10 Volumproc. von ihnen enthält. Königswasser verhält sich so wie Salzsäure, während Salpetersäure etwas stärker lösend einwirkt. Die Anwesenheit von Königswasser oder Salpetersäure befördert sogar, falls solche Substanzen zugegen sind, die die vollständige Fällung des Baryumsulfats verhindern (z. B. Metaphosphorsäure, Alkalinitrate), die Ausfällung. Ist der Niederschlag des Baryumsulfats durch fremde Substanzen verunreinigt, so löst man ihn zur Reinigung in concentrirter Schwefelsäure, dampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf. *Mt.*

J. J. Phinney. Ueber die Behandlung von Baryumsulfat bei der Analyse<sup>2)</sup>. — Da durch das Glühen des Papierfilters immer etwas Baryumsulfat reducirt wird, hat M. Rippert, um diesen Fehler zu vermeiden, versucht, Gooch'sche Asbestfilter anzuwenden. Diese Versuche gab er auf, weil es ihm weder mit noch ohne Zusatz von Säure gelang, Asbestfilter durch Glühen auf constantes Gewicht zu bringen. Verfasser hat eine Reihe von

<sup>1)</sup> Sill. Am. J. 45, 399—404; Chem. Centr. 64, I, 1090—1091. — <sup>2)</sup> Sill. Am. J. 45, 468—472.

Untersuchungen angestellt und nach einem Glühen von zwei Minuten immer constantes Gewicht erhalten; selbst als er Asbest mehrere Stunden mit concentrirter Säure behandelte, betrug der Gewichtsverlust nur 0,0001 Proc. Hat man Baryumsulfat auf das Asbestfilter gebracht, so kann man dasselbe durch Glühen auf constantes Gewicht bringen oder aber auch nach Behandlung mit Salzsäure. Im letzteren Falle muß allerdings ein geringer Ueberschuß an Schwefelsäure vorhanden sein, um die lösende Wirkung der Salzsäure auf Baryumsulfat aufzuheben. Alsdann enthält das Filtrat kein Baryum. Findet sich im Baryumsulfat noch Kaliumchlorat, Chlorkalium oder Chlornatrium vor, so kann man diese Salze nicht durch einmaliges Behandeln mit Salzsäure entfernen, sondern muß, da bei mehrmaliger Einwirkung von Salzsäure erhebliche Mengen von Baryumsulfat gelöst werden würden, das Sulfat mit Natriumcarbonat aufschließen und dann Baryum in dem in Wasser unlöslichen Rückstand bestimmen. *Mt.*

**Aluminium, Eisen.** — Hanns v. Jüptner. Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium<sup>1)</sup>. — Man löst die Metallprobe in Schwefelsäure oder Salzsäure, fällt nach Abscheidung der Kieselsäure in einem Theil der Lösung nach vorhergehender Oxydation Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure zusammen durch Ammoniak, titirt in einer zweiten Portion der Lösung das Eisen und bestimmt in einer dritten Portion die Phosphorsäure; die Menge des vorhandenen Aluminiums berechnet sich aus der Differenz. Nach dem Verfahren der Aluminiumindustrie-Actien-Gesellschaft Neuhausen löst man 5 g Substanz in verdünnter Schwefelsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt mit wenig Schwefelsäure auf, verdünnt auf 300 ccm und filtrirt durch ein Faltenfilter. 100 ccm des Filtrates werden mit Eisendraht reducirt und mit Natriumcarbonat neutralisirt; darauf wird die Flüssigkeit zur Umwandlung des Eisens in Ferrocyankalium in ein siedendes Gemenge von Cyankalium und Kalilauge gegeben. Nachdem das sich hierbei ausscheidende Eisenhydroxyd abfiltrirt worden ist, kocht man einen Theil des Filtrates (= 1 g der angewandten Substanz) mit salpetersaurem Ammoniak eine Stunde, filtrirt die abgeschiedene Thonerde auf einem Saugfilter und wäscht bis zum Verschwinden der Eisenreaction aus. *Hf.*

Hans Molisch. Der Nachweis von maskirtem Eisen<sup>2)</sup>. — Vom Verfasser ist früher vorgeschlagen worden, um fest ge-

<sup>1)</sup> Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 41, 110—112; Ref.: Chem. Centr. 64, [I], 665. — <sup>2)</sup> Ber. Bot. Ges. 11, 73—75; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 857—858.

bundenes oder maskirtes Eisen nachzuweisen, die Objecte längere Zeit in eine wässrige gesättigte Kalilauge zu legen und dann nach dem Auswaschen die gewöhnlichen Eisenreactionen anzustellen. Hiergegen hat A. Meyer eingewandt, daß selbst im reinsten Kali des Handels stets Eisen in Spuren anzutreffen ist, und daß Cellulose aus gesättigter reinster Kalilauge Eisen aufnimmt. Verfasser bestätigt die Richtigkeit dieser Beobachtungen. Es rührt daher die Eisenreaction, die bei verschiedenen Pflanzenobjecten nach der Behandlung mit Kalilauge eintritt, nicht von maskirtem Eisen, sondern aus der Kalilauge her. Verfasser glaubt trotz alledem aus anderen, in seiner Abhandlung niedergelegten Angaben schliessen zu müssen, daß die Hauptmenge des in der Pflanze vorkommenden Eisens fest organisch gebunden ist. *Tr.*

Carl Müller. Die Eisenreaction mit Ferrocyankalium<sup>1)</sup>. — Bezugnehmend auf die Arbeit von Molisch über maskirtes Eisen verweist Verfasser auf eine Unrichtigkeit in den Angaben Molisch's. Nach C. Müller ist das im Handel in Stangenform käufliche Kaliumhydroxyd in den vom Verfasser untersuchten Fällen stets eisenfrei befunden worden, dasselbe nahm jedoch beim Verweilen in Glasgefäßen und zwar in Folge der Einwirkung des Kalis auf das betreffende Glas allmählich Eisen auf und zeigte die Eisenreaction, deren Intensität in erster Linie von der Dauer der Einwirkung abhängig war. Verfasser erinnert ferner daran, daß die Blutlaugensalzprobe zum Nachweise von Eisenspuren mit großer Vorsicht zu handhaben sei. Es darf dabei nur der unmittelbar nach Anstellung der Reaction sich ergebende Reactionsbefund maßgebend sein, da in angesäuertem Zustande alle Blutlaugensalzproben nach einiger Zeit blaue Niederschläge bilden. *Tr.*

A. Zega. Zur colorimetrischen Bestimmung des Eisens<sup>2)</sup>. — Verfasser empfiehlt als sehr zuverlässiges und bequemes Verfahren dasjenige mit Rhodankalium in folgender Ausführung. Man führt zunächst, wenn nöthig, das im Wasser enthaltene Eisen in die Ferriverbindung über. Dann giebt man zu 100 ccm Wasser 1 ccm Salpetersäure (1,35 bis 1,40), schüttelt durch und fügt 5 ccm einer ca. 5 proc. Rhodankaliumlösung hinzu. Analog behandelt man 100 ccm destillirtes Wasser, dem man aus einer Bürette so lange unter Umrühren Ferrisalzlösung (1 ccm = 0,01 mg Fe) zufügt, bis beide Proben denselben Farbenton zeigen. Beobachten

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 219; Ber. Bot. Ges. 11, 252—272. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 1564—1565.



kann man diese Färbungen entweder in hohen, schmalen Glas-cylindern oder auch in Porcellanschalen. Es läßt sich auf diese Weise noch 0,01 mg Eisen pro 100 ccm Wasser scharf erkennen.

*Tr.*

Lemberg. Zum mikrochemischen Nachweis des Eisens<sup>1)</sup>. — Um in Gesteinen Eisen in sichtbarer Form auf den Mineralien, in denen es enthalten war, niederzuschlagen, so daß ein Dauerpräparat erhalten wird, schlägt der Verfasser vor, erst mit Schwefelammon zu fällen, dann das überschüssige Schwefelammon rasch abzuspülen und darauf durch Uebergießen mit Ferridcyankaliumlösung das Schwefeleisen in Turnbullsblau überzuführen. *v. Lb.*

H. Wefers Bettink u. F. C. van Embden. Untersuchung von Schriftverfälschung<sup>2)</sup>. — Eine mit einer Eisen- und Anilinfarbstoff enthaltenden Tinte geschriebene Stelle war mit einem chlorhaltigen Bleichmittel gelöscht. Denn das Papier gab nur auf dieser Stelle eine Chlorsilberreaction. Durch Anfeuchten der Rückseite mit Tanninlösung wurde die Schrift wieder sichtbar, denn das Eisen war aus den tieferen Schichten nicht herausgewaschen. *v. Lb.*

Robert Sachsse u. Arthur Becker. Verhalten des Eisenoxyds in dem Boden und in den Gesteinen<sup>3)</sup>. — Um das freie Eisenoxyd im Boden zu bestimmen, reduciren die Verfasser dasselbe im Wasserstoffstrom zu metallischem Eisen und lassen auf die reducirte Masse Schwefelsäure einwirken; unter Bildung von Eisenoxydul (nach der Gleichung  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2$ ) wird Wasserstoff entwickelt, welcher gemessen werden kann und aus dem sich dann die Menge des Eisens berechnen läßt. Sind in dem Boden eisenoxydhaltige, durch Säuren aufschließbare Silicate vorhanden, so kann bei der Behandlung mit Schwefelsäure dieses Eisen als Oxydsalz in Lösung gehen und sich dann theilweise mit dem vorhandenen metallischen Eisen nach der Gleichung  $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{FeO}$  zu Eisenoxydulsalz umsetzen. Auch in diesem Falle läßt sich aber das freie Eisenoxyd des Bodens bestimmen, wenn man neben der Bestimmung des durch Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffs noch eine solche des gebildeten Eisenoxydulsalzes (nach der gewöhnlichen Permanganatmethode) vornimmt. Indessen stehen der richtigen Ausführung dieser Bestimmung zwei Schwierigkeiten im Wege: erstens kommen manch-

<sup>1)</sup> Zeitschr. Deutsch. geol. Ges. 44, 823—824. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 549 oder Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 206—210. — <sup>3)</sup> Landw. Vers.-Stat. 41, 453—466.

mal namentlich in den rothen Böden dem Kaolin ähnliche Eisen-oxydsilicate (sog. Eisenkaoline) vor, deren Eisenoxyd nur dann vom Wasserstoff nicht reducirt wird, wenn die Substanz vorher längere Zeit geglüht worden ist; das Silicat wird wahrscheinlich durch das Glühen in eine mehr widerstandsfähige Form übergeführt; ähnlich diesen natürlichen Eisenkaolinen verhalten sich in dieser Beziehung, wie die Verfasser zeigen, auch künstliche, aus Eisenchlorid und Alkalisilicatlösungen dargestellte, die, so lange sie noch frisch, wasserhaltig sind, durch Wasserstoff reducirt werden, nach dem Glühen aber nicht mehr. Eine zweite Schwierigkeit bei dieser Eisenbestimmung besteht darin, daß das zunächst aus dem Eisenoxyd durch Reduction mit Wasserstoff entstehende Eisenoxydul auf den eigentlichen Kaolin des Bodens aufschließend einwirken kann, und dann als solches verschwindet. Analog dem Eisenoxydul verhält sich in dieser Mischung das aus dem Mangansuperoxyd entstehende Manganoxydul. *Br.*

A. Ledebur. Ueber Rothe's Verfahren der Trennung des Eisens von anderen Körpern<sup>1)</sup>. — Das Verfahren von Rothe ist nützlich verwendbar, wenn es sich um die Erkennung kleiner Mengen anderer Metalle im Eisen handelt. Es wurde auf Kupfer, Aluminium und Zink angewendet, indem durch das Ausäthern der salzsauren Lösung diese von Eisenchlorid befreit wird. Da die Entfernung des Eisens aus der Lösung bei allen anderen Verfahren die Hauptschwierigkeit bietet und die meisten Fehlerquellen einschließt, so läßt sich nach dem Rothe'schen Verfahren eine viel größere Genauigkeit in den Analysen erreichen, wie die angeführten Beispiele zeigen. *v. Lb.*

Wedding. Quantitative Abscheidung des Eisens aus Metallsalzlösungen nach dem Rothe'schen Verfahren<sup>2)</sup>. — Man löst 5 g des Metalles in 25 bis 30 ccm Salzsäure (1,12 spec. Gew.), macht die Kieselsäure unlöslich, oxydirt mit 10 bis 15 ccm Salzsäure und 2,5 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., dampft bis zur beginnenden Abscheidung des Eisenchlorids ein, erwärmt mit 10 ccm Salzsäure (1,1 spec. Gew.) bis zur Lösung und schüttelt dann in dem von C. Richter, Berlin, Moabit, Calvinstr. 48 zu beziehenden Apparat mit Aether aus. *v. Lb.*

R. W. Mahon. A modification of the stannous-chloride method for iron titrations<sup>3)</sup>. — Eine Mischung von Mercuri- und Platinchlorid, enthaltend im Liter 0,05 g Platin als Chlorid und

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen 13, 333—335. — <sup>2)</sup> Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 52, 199.  
— <sup>3)</sup> Amer. Chem. J. 15, 360—362.

34,0 g Mercurichlorid, kann vortheilhaft bei Eisentitration mit Zinnchlorürlösung als Indicatorflüssigkeit dienen. Denn nach den Beobachtungen des Verfassers wird erst, wenn alles Ferrichlorid reducirt ist, das Mercuri- und Platinchlorid reducirt und an dem Auftreten des durch Quecksilber und Platin dunkel gefärbten Niederschlages von Mercurochlorid erkennt man scharf das Ende der Reduction des Ferrichlorids. — Die Zinnchlorürlösung wird mit Eisen gestellt und soll vor Oxydation geschützt aufbewahrt werden. Die Titration selbst muß mit einem gewissen Säureüberschuß und in der bis nahe zum Kochen erhitzten Eisenlösung vorgenommen werden. — Die Bestimmung führt man am besten folgendermaßen aus: 1 g des Erzes wird in 20 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,20 unter Erwärmen gelöst, mit 0,3 g Kaliumchlorat versetzt, einige Minuten erwärmt, auf höchstens 40 ccm verdünnt, filtrirt und gewaschen. Man setzt 20 bis 30 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,20 und 15 ccm Indicatorflüssigkeit hinzu, kocht auf zur Verjagung des Chlors und titirt die heiße Eisenlösung mit einer Zinnchlorürlösung, von der 1 ccm 0,01 g Eisen entspricht. 0,2 ccm eines Ueberschusses dieser Lösung rufen in 175 bis 200 ccm Lösung den leicht erkennbaren, dunkeln Niederschlag hervor, der das Ende der Reaction anzeigt. — Zum Schlufs theilt Verfasser Analysenzahlen mit, die die Uebereinstimmung der nach dieser Methode gefundenen Werthe mit denen nach der Permanganat- und Bichromatmethode darthun. *Rh.*

R. W. Mahon. The effect of platinum in iron solutions<sup>1)</sup>. — Wenn man den in Säure unlöslichen Rückstand eines Eisenerzes durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in einem Platintiegel aufschmelzt, gelangt immer etwas Platin in die Schmelze. Das ist besonders störend bei der Titration des Eisens mit Zinnchlorür und Chromsäure unter Anwendung von Mercurichlorid als Indicator. Das Zinnchlorür reducirt das Platin zu Platinchlorür, welches mit dem Quecksilber Mercurochloroplatinid giebt. Dieses wird durch das Ferrichlorid oxydirt und dann wieder durch das Mercurochlorid reducirt, so daß ein kleiner Gehalt an Platin einen großen Fehler verursachen kann. Man vermeidet diesen, indem man zuerst das Eisen mit Ammoniak fällt, filtrirt, wäscht und dann erst titirt. *Bdl.*

P. W. Shimer. Eisen und Stahl<sup>2)</sup>. — Es wird zur Bestimmung des Eisens in Erzen die Titrirung mit Zinnchlorür in

<sup>1)</sup> Amer. Chem. J. 15, 578—582. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 396.

Gegenwart von etwas Quecksilberchlorid und Platinchlorid nach Mahon's<sup>1)</sup> Vorschlag empfohlen. *Br.*

E. Nihoul. Bestimmung der Eisensalze auf jodometrischem Wege. Anwendung der Methode zur Eisenbestimmung in Erzen<sup>2)</sup>. — Der Verfasser führt die jodometrische Bestimmung von *Eisenoxysalzen* nicht durch directe Titrirung des durch letztere in Freiheit gesetzten Jods mit Thiosulfat, sondern durch Abdestilliren des Jods und Titrirung des Destillates aus. Das überschüssige Jodkalium erschwert den völligen Uebergang des Jods, man muß daher wiederholt concentrirte Salzsäure zusetzen. Gegen Ende der Destillation kann Wasserdampf eingeleitet werden. Diese Schwierigkeiten fallen fort, wenn man zur Reduction des Eisenoxys nicht Jodkalium, sondern Jodwasserstoff anwendet. Das Verfahren läßt sich auch zur Bestimmung des Eisens in Erzen verwerthen, wobei etwa gegenwärtiges Eisenoxydul zwar in das Oxyd überzuführen ist. *Br.*

C. B. Dudley and F. N. Pease. The need of standard methodes for the analysis of iron and steel, with some proposed standard methods<sup>3)</sup>. — Viele Methoden, die zur Zeit im Gebrauch sind, um Analysen von Eisen und Stahl auszuführen, sind nicht einwandfrei. Andere sind wieder nur bei einer gewissen Zusammensetzung der Probe brauchbar. Verfasser erörtern in ausführlicher Weise die Einführung von Normalmethoden und machen diesbezügliche Vorschläge. Zwei Vergleichsanalysen halten Verfasser für befriedigend, wenn die Resultate für Phosphor, Schwefel und Kupfer höchstens um je 0,005 Proc., diejenigen für Kohlenstoff, Silicium und Mangan höchstens um je 0,01 Proc. abweichen. *Mt.*

Leopold Schneider. Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles<sup>4)</sup>. — Zur Schwefelbestimmung löst man die Probe in Salzsäure und fängt das entweichende Gas in Permanganatlösung auf. Darauf kocht man diese mit Salzsäure und fällt mittelst Chlorbaryum. Wenn man längere Zeit mit genügend Salzsäure gekocht hat, verbleibt kein Schwefel im Rückstande, und es wird auch kein Rest von Schwefelwasserstoffgas in der Lösung zurückgehalten. Im Filtrat vom Baryumsulfat kann Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Zur Bestimmung des Siliciums gebraucht man die von der Schwefelbestimmung ver-

<sup>1)</sup> Dieser JB., S. 2115—2116 — <sup>2)</sup> Chem. News 67, 196. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 501—518. — <sup>4)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 702.

bleibende Lösung des Stahles in Salzsäure. Da sich bei dieser Auflösung kein Siliciumwasserstoff bildet, sondern alles Silicium zu Kieselsäure oxydirt wird, so enthält die Lösung alles vorhandene Silicium. Die gewöhnliche Abscheidung der Kieselsäure, nach der die Lösung zur Trockne gedampft und dann, nach Aufnahme des Rückstandes, mit Salzsäure oder Königswasser die abgeschiedene Kieselsäure erhalten wird, verursacht Fehler von 0,1 Proc. und darüber. Denn da man zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure die Eisenchlorürlösung so stark erhitzen muß, dafs eine theilweise Zersetzung eintritt, und da zur Wiederauflösung gröfsere Mengen neuer Salzsäure erforderlich sind, entsteht durch die theilweise Löslichkeit der noch wasserhaltigen Kieselsäure ein merklicher Verlust. Deshalb dampft Verfasser zur genauen Siliciumbestimmung die von der Schwefelbestimmung verbleibende Lösung nach dem Hinzufügen einer entsprechenden Menge Schwefelsäure ein und erhitzt bis zum beginnenden Entweichen derselben. Der Rückstand wird bis zur völligen Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds gekocht. Man filtrirt und wägt nach dem Veraschen im Platintiegel. Die erhaltene Kieselsäure prüft man mit einigen Tropfen Flufssäure auf ihre Reinheit. *Mt.*

Leopold Schneider. Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles<sup>1)</sup>. — Zur Phosphorbestimmung löst man 2 g der zerkleinerten Probe in 30 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., giebt zu der Lösung Kaliumpermanganatlösung (etwa 2 ccm) bis zur Trübung durch ausgeschiedenes Mangansuperoxyd und kocht kurze Zeit. Den Niederschlag von Mangansuperoxyd löst man durch einige Tropfen Eisenvitriollösung und filtrirt dann von der abgeschiedenen Kieselsäure ab. Zu der etwa 30 ccm betragenden Stahllösung giebt man die doppelte Menge Molybdänsäurelösung, erwärmt im Wasserbade auf 80° und befördert die Fällung durch Schütteln. Nach zehn Minuten wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Ammoniumnitrat haltendem Wasser gewaschen und vom Filter durch Ammoniak in einem Porcellantiegel gelöst. Man dampft ein, erhitzt vorsichtig bis zum Vertreiben der Ammoniaksalze und wägt. 12 mg des Niederschlages entsprechen 0,01 Proc. Phosphor im Stahl. Zur Phosphorbestimmung in Schlacken, Eisen-erzen u. s. w. behandelt man 2 g der fein gepulverten Probe mit 10 ccm concentrirter Salzsäure, kocht, spült in eine Platinschale und dampft mit Zugabe von 2 ccm concentrirter Schwefelsäure und ca. 10 ccm Flufssäure ein, bis Schwefelsäuredämpfe zu ent-

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 728—729.

weichen beginnen. Der Rückstand wird mit 10 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und etwa 20 ccm Wasser gekocht. Nach der Auflösung filtrirt man, setzt 60 ccm Molybdänsäurelösung zu und verfährt wie oben angegeben. — Zur titrimetrischen Bestimmung des Phosphors fällt man den Phosphor, wie üblich, mit Molybdänsäure, wäscht mit Ammonsulfat haltendem Wasser und löst in Ammoniak. Man säuert mit Schwefelsäure oder Salzsäure an und reducirt heifs mit Zink. Die Reduction ist in circa einer Stunde beendet. Die Titration mit Permanganat erfolgt am besten bei einer Temperatur von 40 bis 50°, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation zu Molybdänsäure nur sehr langsam vor sich geht.

Mt.

Hanns Freiherr von Jüptner. Ueber chemische Untersuchung von Eisen und Stahl<sup>1)</sup>. — Es werden im Wesentlichen nur Rathschläge für die Anlage von Eisenhüttenlaboratorien gegeben.

v. Lb.

J. Parry und J. J. Morgan. Die Analyse von Eisen und Stahl<sup>2)</sup>. — Sie haben in detaillirter Weise<sup>3)</sup> über die Analyse von Eisen und Stahl berichtet. Es kamen in Betracht die Bestimmungen von *Silicium*, *Phosphor*, *Gesamt-Kohlenstoff*, *Graphit*, *Schwefel*, *Kupfer*, *Wolfram*, *Mangan*, *Arsen*, *Chrom*, *Calcium*, *Magnesium*, *Aluminium*, *Nickel* und *Kobalt*.

Brt.

R. B. Riggs. Trennung von Eisen, Mangan und Calcium durch die Acetat- und Brommethode<sup>4)</sup>. — Bei der Fällung des Eisenoxyds soll man einen grossen Ueberschufs des Acetates und ein zu langes Erhitzen vermeiden. Die Gegenwart von Ammoniumsalzen verhütet eine gleichzeitige Ausfällung von Mangan. Um das Mangan abzuschcheiden, versetze man die ammoniakalische, heisse Flüssigkeit mit Bromwasser.

Brt.

B. Kosmann. Zur Trennung von Eisen und Aluminium, Mangan, Zink und Calcium<sup>5)</sup>. — Verfasser verwendet an Stelle des von R. B. Riggs (Chem. Centr. 63, I, 1004) vorgeschlagenen theuren und leicht zerfälschten Ammoniumacetats Ammoniak und Essigsäure und bewerkstelligt die Trennung wie folgt: Die von SiO<sub>2</sub> abfiltrirte Lösung wird gelinde erwärmt und mit festem, pulverisirtem Ammoniumcarbonat neutralisirt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Man giebt dann vorsichtig zu einem Fünftel

<sup>1)</sup> Oesterr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 41, 617—620. — <sup>2)</sup> Chem. News 67, 149, 161, 175, 247, 259, 295, 307. — <sup>3)</sup> Daselbst 66, 228. — <sup>4)</sup> Ref.: Zeitschr. anorg. Chem. 3, 235. — <sup>5)</sup> Stahl u. Eisen 13, 431; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 155.

verdünnte Essigsäure hinzu, schüttelt öfters um, läßt einige Minuten stehen und erhitzt. Den gebildeten Schaum zerkocht man und fügt dann zu der siedenden Flüssigkeit vorsichtig Ammoniak, bis der saure Geruch verschwindet, kocht dann nochmals auf und stellt den Becherkolben auf einen Strohkranz, worauf sich der ganze Niederschlag binnen fünf Minuten absetzt. Man decantirt die Flüssigkeit über ein Filter, übergießt den Niederschlag mit heißem Wasser, fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu, kocht abermals, läßt absetzen, bringt erst die Flüssigkeit, dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn mit heißem Wasser aus. Bei sehr manganreichen Erzen ist der Niederschlag nochmals zu lösen und zu fällen, in allen anderen Fällen ist das Mangan im Filtrat. So kann man sicher Mangan, Zink, Blei und Calcium von Thonerde und Eisen trennen. Zur Fällung des Mangans wird das ammoniakalisch gemachte Filtrat erwärmt und ein Luftstrom durch eine Brom gelöst enthaltende Flüssigkeit geblasen. Bei Gegenwart von Zink setzt sich neben Mangansuperoxyd etwas Zinkcarbonat am Kolben ab, das auch Kalk mit niederreißt. Die Fällung des Mangans ist in diesem Falle zu wiederholen. Bei Anwesenheit von wenig Mangan fällt man dieses in ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. *Tr.*

Alfred Smetham. Die Bestimmung von Eisenoxyd und Aluminium in Mineralphosphaten<sup>1)</sup>. — Die schädlichsten Beimengungen in Mineralphosphaten sind Eisenoxyd und Aluminiumoxyd. Aus diesem Grunde macht man in England die Werthung der Mineralphosphate nicht allein von dem Gesamtgehalt an freier Phosphorsäure abhängig, sondern auch von dem Gehalt an Eisenoxyd und Aluminiumoxyd, und zwar bringt man für je 1 Proc. dieser Oxyde die entsprechende Menge von 2 Proc. Phosphorsäure, deren Lösung durch die Oxyde verhindert wird, in Abzug. Daher ist die Bestimmung von Aluminiumoxyd und Eisenoxyd von größter Wichtigkeit. Gewöhnlich wird die Bestimmung der Oxyde und der entsprechenden Menge Phosphorsäure in essigsaurer Lösung mittelst Ammoniumacetat ausgeführt. Diese Bestimmung führt aber zu ungenauen Resultaten, da Aluminiumphosphat in überschüssiger Essigsäure etwas löslich ist; außerdem fallen die Oxyde nicht als reine Orthophosphate und zuweilen enthalten die Niederschläge etwas Kalk. Verfasser bedient sich des folgenden Verfahrens. Er fällt nach dem Austreiben der Kieselsäure aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Lösung, die Eisen nur als

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 112—116.

Oxyd enthält, mittelst Ammoniumacetat, wäscht erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser, glüht und wägt den Gesamtniederschlag. Dieser wird wieder in Salzsäure gelöst, darauf mit Citronensäure und Ammoniumoxalat versetzt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Essigsäure angesäuert. Das Calciumoxalat wird als  $\text{CaO}$  gewogen, aus dem Filtrat Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und gewogen. Im restirenden Filtrat wird Eisen durch Schwefelwasserstoff gefällt und durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt. Der gesammte Ammoniumacetatniederschlag, vermindert um Kalk, Phosphorsäure (auf  $\text{P}_2\text{O}_5$  berechnet) und Eisenoxyd, ergibt die vorhandene Menge Aluminiumoxyd. Diese Methode lieferte befriedigende, mit den nach dem Glaser'schen Verfahren gemachten Proben übereinstimmende Resultate. Im Niederschlag etwa vorhandene Magnesia scheidet sich in der Kälte in der mit Citronensäure und Ammoniak versetzten Lösung aus. *Mt.*

H. Bornträger. Einfache Trennung des Eisens von der Thonerde<sup>1)</sup>. — Man fällt zunächst Eisen und Aluminium zusammen als Hydroxyde, glüht und wägt zusammen als Oxyde. Alsdann löst man sie in Salzsäure, macht mit Kalilauge fast neutral und fällt beide Oxyde mit neutraler, flüssiger Kaliseife in heisser Lösung bei Vermeidung eines Ueberschusses von Kaliseife. Man filtrirt durch ein mit heissem Wasser benetztes Filter, wäscht den rothbraun gefärbten Niederschlag bis zur Entfernung des Chlorkaliums mit heissem Wasser und trocknet das Filter über Chlorcalcium bis zum Entstehen einer gelatinösen Masse. Diese behandelt man so lange mit heissem Petroleum, bis dasselbe farblos abläuft und somit alles Eisen gelöst ist. Das Filter wird verbrannt und die zurückbleibende rein weisse Thonerde gewogen. Zur Controle kann man die Petrollösung in einer Platinschale entzünden und veraschen und auch das Eisenoxyd wägen. — Eisenoxydul und Thonerde lassen sich nach derselben Methode trennen. Die Resultate sollen sehr genau sein. Beleganalysen fehlen. *Mt.*

F. G. Wichmann. Eisen und Aluminium in Knochenkohle; ihre quantitative Bestimmung<sup>2)</sup>. — Verfasser hat zur Bestimmung des Eisens und der Thonerde drei verschiedene Wege eingeschlagen. Die Methode mit essigsauerm Ammon beruht auf der Löslichkeit von Calciumphosphat in Essigsäure und auf der Unlöslichkeit der Phosphate des Eisens und Aluminiums in Essigsäure. Dieses Verfahren gab die am wenigsten befriedigenden Resultate, da

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 187. — <sup>2)</sup> Chem. News 67, 311—312.



Aluminiumphosphat etwas in überschüssiger Essigsäure löslich ist und die Phosphate des Eisens und Aluminiums leicht etwas Calciumphosphat niederreißen. Ferner stößt man bei der Berechnung der Oxyde aus den gemischten Phosphaten des Eisens und Aluminiums auf Schwierigkeiten. Nach der zweiten, der sog. Glaser'schen Methode wird Calcium in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure gefällt und werden dann im Filtrat Eisen und Aluminium als Phosphate bestimmt. Diese Methode ist besser als die erstgenannte, weist aber denselben Nachtheil auf hinsichtlich der Berechnung der Oxyde aus dem Phosphatgemisch. Verfasser schlägt daher vor, das Eisen titrimetrisch in dem Phosphatgemisch zu ermitteln. Als dritte Methode giebt Verfasser an die Combination der Methoden von Glaser und Stutzer. Eisen und Aluminium werden nach Stutzer in einer Lösung von Ammoniumacetat als Phosphate gefällt, die Fällung mit Ammoniummolybdat behandelt und im Filtrat von dem Ammoniummolybdänpolyphosphat Eisen und Aluminium mittelst Ammoniak als Hydroxyde gefällt. Der Kalk wird vorher nach Glaser ermittelt. Diese Methode liefert die exactesten Resultate. *Tr.*

**Mangan.** — F. Jean. Zur Bestimmung des Mangans in Manganerzen<sup>1)</sup>. — Es werden die Erze mit Salzsäure zersetzt. Nach dem Abscheiden der Kieselsäure wird das salzsaure Filtrat mit Natriumcarbonat gefällt, der Kalk, Eisen und Mangan enthaltende Niederschlag in Salpetersäure gelöst und mit chloresaurem Kali erhitzt. Hierdurch wird Mangandioxyd gefällt; dasselbe wird von den Nitraten der anderen Metalle getrennt und entweder geglüht oder mittelst Oxalsäure bestimmt. Man kann auch die salzsaure Lösung mit Calciumcarbonat sättigen und in der neutralen Lösung das Mangan mit einer titrirten Lösung von Kaliumpermanganat bestimmen; das Eisen stört hierbei nicht, wenn es vor Zusatz des Calciumcarbonats durch Salpetersäure oxydirt worden ist. *Hf.*

Albert H. Low. Technische Bestimmung von Mangan in Erzen<sup>2)</sup>. — Das Erz wird in Salzsäure oder Königswasser gelöst und nach Verjagen der freien Säure der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Man versetzt mit Zinkoxyd in geringem Ueberschuß, um die fällbaren Oxyde abzuscheiden, und mit Bromwasser, verjagt das überschüssige Brom und filtrirt. Den Niederschlag wäscht man mit heissem Wasser aus, spült in einen Kolben und erwärmt

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 99. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 665; J. anal. and appl. Chem. 6, 663—664.

mit Schwefelsäure und titrierter Oxalsäurelösung. Der Ueberschufs an Oxalsäure wird mit Permanganatlösung zurücktitriert. 1 Mol. Oxalsäure entspricht 1 At. Mangan. *Mt.*

Jesse Jones. Schnelle Methode zur Bestimmung des Mangans in der Manganbronze<sup>1)</sup>. — Es dient die Chloratmethode. *Br.*

Adolphe Carnot. Sur l'essai des oxydes de manganèse par l'eau oxygénée<sup>2)</sup>. — Der Verfasser beschreibt seine nachstehende Methode der Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes mit Braunstein, welche im Wesentlichen identisch mit der von Lunge angegebenen ist, dessen Priorität der Verfasser anerkennt. *v. Lb.*

Adolphe Carnot. Sur le dosage de manganèse par les méthodes oxydimétriques<sup>3)</sup>. — Es wird gezeigt, daß sich durch Glühen, wie durch Oxydiren mit Salpetersäure nicht mit genügender Sicherheit definierte Oxydationsstufen des Mangans erzielen lassen. Der Verfasser empfiehlt dann seine anderen Ortes schon publicirte Methode<sup>4)</sup>. *v. Lb.*

Adolphe Carnot. Sur la précipitation du manganèse par l'eau oxygénée et l'ammoniaque en vue de son dosage pondéral ou volumétrique<sup>5)</sup>. — Der Verfasser benutzt den Umstand, daß bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd überschüssiges Ammoniak den constant zusammengesetzten Niederschlag  $Mn_3O_4$  giebt, zur volumetrischen Bestimmung. Es wird die Lösung mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, und dann wird Ammoniak im Ueberschufs zugefügt. Das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wird durch zehn Minuten dauerndes Kochen zerstört. Dann wird der Niederschlag durch Decantiren mit Ammoniak gewaschen, filtrirt und wieder auf dem Filter mit heißem Wasser gewaschen. Dann wird er in 100 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure und 10 ccm Normal-Oxalsäure gelöst, wobei auf sechs Atommengen 5 At. oxydirenden Sauerstoffs kommen. Indem man nun die überschüssige Oxalsäure mit Permanganat titriert, kann man berechnen, wie viel oxydirender Sauerstoff im Niederschlag, und somit auch, wie viel Mangan in ihm enthalten war. Das Ammoniak kann durch Kali und das Wasserstoffsuperoxyd durch Brom ersetzt werden. Ammonsalze verlangen die Fällung. Ist das Mangan daher durch Ammonacetat von Eisen getrennt worden, so ist dem gewichtsanalytischen Verfahren der Vorzug zu geben. Zink, Kupfer,

---

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 414. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 646—650; Compt. rend. 116, 1295—1297. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 116, 1375—1378. — <sup>4)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 613—622. — <sup>5)</sup> Daselbst.

Kobalt und Nickel werden leicht mit niedergerissen, so daß mehrmaliges Fällen nöthig wird. v. Lb.

A. Seeliger. Quantitative Trennung von Ferriphosphat, Manganphosphat, Calcium- und Magnesiumphosphat<sup>1)</sup>. — Verfasser hat zunächst die Phosphate des Eisens und Mangans für sich behandelt, um die daraus gesammelten Erfahrungen für die Trennung der vier Phosphate verwerthen zu können. Im Eisenphosphat kann man das Eisen mittelst Kaliumpermanganat nach vorheriger Reduction mit Zink bestimmen; Phosphorsäure ist dabei nicht hindernd. Sehr gute Resultate gab auch die Bestimmung des Eisens auf jodometrischem Wege. Schließlich läßt sich Eisen neben Phosphorsäure durch Schwefelammon bei Zusatz von Weinsäure bestimmen. Beim Manganphosphat wurde das Mangan titrimetrisch mittelst Permanganat ermittelt, ferner nach Rössler mittelst Silbernitrat als  $\text{Ag}_4\text{OMn}_2\text{O}_3$ . Auch die Trennung mit Soda, Salpeter und Kieselsäure lieferte beim Eisen- und Manganphosphat brauchbare Resultate. Die Annahme, daß phosphorsaures Eisen durch Essigsäure nicht gelöst wird, hat Verfasser durch entsprechende Versuche controlirt. Es zeigte sich hierbei, daß phosphorsaures Eisen, wenn auch in geringem Maße, in Essigsäure löslich ist. Um alkalische Erden von Phosphorsäure zu trennen, wurde die übliche Methode durch Erhitzen mit Natriumacetat unter Zusatz von Eisenchlorid angewendet. Magnesium und Calcium bleiben als Acetate in Lösung, Eisen und Mangan werden mit der gesammten Phosphorsäure niedergeschlagen. Eisen wurde mit Jod, Mangan mit Permanganat und Phosphorsäure mit Molybdän bestimmt. Ferner hat Verfasser die vier Phosphate durch Schmelzen mit Soda, Salpeter und Kieselsäure wie folgt bestimmt: 0,2 bis 0,3 Substanz werden mit der 10fachen Menge des genannten Gemisches im Platintiegel anhaltend geschmolzen (30 bis 40 Minuten), man laugt mit heißem Wasser aus und leitet einige Blasen Schwefelwasserstoff ein, um das theilweise gebildete mangansaure Salz zu reduciren. Löst sich die Schmelze nicht ganz vom Tiegel los, so befeuchtet man den Rückstand mit Salzsäure, übersättigt mit Natriumcarbonat und giebt es zu der übrigen Schmelze hinzu. Unter ständigem Umrühren erhitzt man dann zum Sieden und läßt 12 Stunden lang absetzen. Die Basen sind jetzt als Carbonate resp. Silicate im Niederschlag, die Phosphorsäure an Natrium gebunden in Lösung. Niederschlag und Filtrat enthalten Kieselsäure, die entfernt werden muß. Den Niederschlag löst man

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 685—687.

auf dem Filter in heißer verdünnter Salzsäure und entfernt daraus in der üblichen Weise die Kieselsäure. In analoger Weise wird aus dem die Phosphorsäure enthaltenden Filtrat die Kieselsäure beseitigt und dann die Phosphorsäure mittelst Ammoniak und Magnesiamixtur gefällt. Die salzsaure Lösung des Niederschlages, aus der die Kieselsäure entfernt ist, enthält nun Chlorcalcium, Manganchlorür und Eisenchlorid. Man neutralisirt möglichst mit Ammoniak, setzt Natriumacetat hinzu und erhitzt zum Sieden unter Zufügung von Bromwasser. Mangan und Eisen werden hierbei quantitativ abgeschieden, Calcium und Magnesium bleiben in Lösung. Der aus Mangansuperoxydhydrat und basischem Eisenacetat bestehende Niederschlag wird heiß abgesaugt, in Salzsäure gelöst und Eisen von Mangan nach der Natriumacetatmethode getrennt. Die Calcium und Magnesium enthaltende Lösung wird, um die letzten Spuren von Mangan zu entfernen, bis auf einige Cubikcentimeter eingeeengt und die Flöckchen besonders gesammelt. Calcium und Magnesium werden in der üblichen Weise bestimmt.

*Tr.*

**Chrom, Uran.** — P. Jannasch u. J. Mai. Ueber quantitative Fällungen bei Gegenwart von Hydroxylamin<sup>1)</sup>. — Durch Hinzufügen von Hydroxylamin gelingt es, einerseits Ammoniakniederschläge zu verhindern, andererseits solche erst hervorzurufen. Chromhydroxyd wird z. B. in Ammoniak unlöslich und kann auf diese Weise quantitativ gefällt werden. Man löst ca. 1 g Kaliumpyrochromat in 50 ccm Wasser, fügt 10 ccm Salzsäure und 25 bis 30 ccm Alkohol hinzu und erwärmt so lange, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hat und der größte Theil des Alkohols verdampft ist. Darauf verdünnt man, kocht, fügt 2 g reines Hydroxylaminchlorid hinzu und fällt die vom Feuer genommene Lösung unter stetem Umrühren mit einem mäßigen Ueberschuß von Ammoniak. Der violettrothe Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, im Platintiegel verascht und dann gewogen. Man erzielt gute Resultate.

*Mt.*

John Clark. On the estimation of chromium in steel<sup>2)</sup>. — Man löst 2 bis 5 g der Probe in verdünnter Salzsäure, neutralisirt bis zur bleibenden Trübung mit Ammoniak, fügt 1 g gelöstes Natriumphosphat und ca. 2 g Natriumsulfit zu und erhält zehn Minuten im Sieden. Man filtrirt den Niederschlag ab, glüht

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1786—1787. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 340—341.

schwach, mischt die achtfache Menge eines Gemisches von 3 Thln. fein gepulverter Soda und 2 Thln. Magnesia hinzu und erhitzt eine halbe Stunde über dem Bunsenbrenner. Die Schmelze wird mit siedendem Wasser aufgenommen, zur Zerstörung etwa vorhandener Mangansäure einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugefügt und in der abfiltrirten Lösung die Chromsäure durch Titration mit Ferroammoniumsulfat bestimmt. Um Verluste zu verhüten, wird zweckmäßig der unlösliche Rückstand noch einmal mit der Magnesiamischung geglüht. — Man kann aber das Chrom auch als basisches Sulfat ausfällen. Die salzsaure Lösung wird dann, zur Vermeidung von Ammoniaksalzen, mit Soda neutralisirt, die Trübung wird durch wenige Tropfen Säure gelöst, nach und nach die genügende Menge Natriumsulfat zugegeben und die Flüssigkeit bis zur vollständigen Austreibung der schwefligen Säure gekocht. Der Niederschlag wird abfiltrirt und, wie oben angegeben, behandelt. *Mt.*

G. Giorgis. Bestimmung des Chroms in den Producten der Eisenindustrie<sup>1)</sup>. — Verfasser beschrieb eine Methode zur Bestimmung des Chroms im *Stahl*, die sich auf die von Reynoso angegebene Reaction gründet, nach welcher beim Versetzen einer alkalischen Auflösung von Chromoxyd mit Permanganat chromsaures Salz entsteht, während sich Mangansesquioxydhydrat abscheidet. Er löst den Stahl in einer Mischung von verdünnter Schwefel- und Salpetersäure, verdünnt auf ein bestimmtes Volum, macht einen Theil der Flüssigkeit durch Aetznatron alkalisch, oxydirt in der Hitze mit Permanganat, zerstört des letzteren Ueberschufs in der Kälte mit Wasserstoffhyperoxyd, bringt wieder auf ein bestimmtes Volum, filtrirt, reducirt in einem Theile des Filtrates das Chromat durch Schwefeldioxyd und titrirt nun das Chromoxyd nach Donath in heifser, stark alkalischer Flüssigkeit mit Permanganat. *Br.*

J. Spüller und S. Kalman. Chrombestimmung im Ferrochrom<sup>2)</sup>. — Ferrochrom kann man in fein gepulvertem Zustande leicht durch Schmelzen mit einem Gemisch von 3 Thln. Aetznatron und 1 Thl. Natriumsuperoxyd aufschließen. In dem wässerigen Auszuge läßt sich alsdann, nach Zersetzen des überschüssigen Natriumsuperoxydes, das Chrom mit Eisenammoniumsulfat und Permanganatlösung maßanalytisch bestimmen. Das Gemisch von Aetznatron und Natriumsuperoxyd kann auch zum qualitativen Nachweis von Chrom und Mangan dienen. Platingegenstände

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 277. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 880—881.

werden davon sehr angegriffen und dürfen daher nur Silbergegenstände benutzt werden. *Mt.*

J. Spüller und S. Kalman. Chrombestimmung im Ferrochrom<sup>1)</sup>. — 1. Mafsanalytische Bestimmung. 0,35 g der fein gepulverten, gebutelten und in einer Achatschale noch weiter fein zerriebenen Durchschnitsprobe werden im Silberschälchen mit 4 g gepulvertem, reinem Natriumsuperoxyd und 8 g gepulvertem, reinem Aetznatron innigst gemischt und die Silberschale schwach erwärmt. Die Hitze wird allmählich gesteigert, so daß nach fünf Minuten der Rand des Gemisches zu schmelzen beginnt und nach weiteren zehn Minuten die ganze Masse sich im Flusse befindet. Sodann schmilzt man noch eine Stunde mit rufsender Flamme und rührt während der letzten Viertelstunde einige Male mit einem Silberspatel um. Man läßt auf 40 bis 50° abkühlen und laugt die Schmelze in einer geräumigen Porcellanschale mit heißem Wasser aus. Die wässerige Lösung der Schmelze ist bei manganarmen Proben gelb bis rothbraun gefärbt und enthält neben chromsaurem Natrium meist noch etwas eisensaures Natrium; bei manganreichen Proben dagegen ist dieselbe von mangansaurem Natrium grün bis blaugrün gefärbt. Man trägt nun in die heiße Lösung so lange Natriumsuperoxyd ein, bis alles eisensaure und mangansaure Natrium zerstört ist, leitet dann zur Zersetzung des überschüssigen Natriumsuperoxydes in die heiße Lösung ungefähr eine Stunde Kohlensäure ein und stellt noch eine Viertelstunde an einen warmen Ort. Die Lösung sammt dem Mangan-, Eisen- und Thonerdeniederschlag wird in einen 500 ccm-Kolben gebracht, abgekühlt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und durch Schütteln gründlich durchgemischt. Nach kurzer Zeit filtrirt man durch ein trockenes Filter und benutzt je 100 ccm des Filtrats zur mafsanalytischen Bestimmung des Chroms nach der Methode von Schwarz<sup>2)</sup>. — 2. Gewichtsanalytische Chrombestimmung. Die Probe wird wie bei 1. aufgeschlossen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgelaugt, Natriumsuperoxyd zugesetzt, mit Kohlensäure gesättigt, filtrirt und mit natriumcarbonathaltigem Wasser gewaschen. Das Filtrat, welches neben chromsaurem Natrium Natriumcarbonat, kieselbares Natrium und Natriumaluminat enthält, wird mit einer concentrirten Lösung von 1,5 g Ammoniumnitrat versetzt und in einer Porcellanschale zur Trockne verdampft. Man nimmt mit heißem Wasser auf, filtrirt, säuert mit Salzsäure an und erwärmt.

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 1207—1208. — <sup>2)</sup> Fresenius, Anleitung z. quant. Analyse, 6. Aufl., 1, 381.

Dann reducirt man das chromsaure Natrium durch Hinzufügen von einer Lösung von 1 g chemisch reinen Kaliumnitrits und fällt das Chrom in der Hitze mit Ammoniak aus, wobei Ammoniaküberschuß vermieden wird. Nach längerem Stehen bei 90° wird der Chromniederschlag abfiltrirt, bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen, getrocknet und mit dem Filter im Platintiegel geglüht. — Der nach dem Eindampfen mit Ammoniumnitrat abfiltrirte Rückstand enthält etwas Chromchromat. Man behandelt ihn mit heißer verdünnter Salzsäure, wodurch alles Chrom und auch die Thonerde in Lösung geht, fällt beide mit verdünntem Ammoniak, filtrirt, trocknet, verascht, schmilzt mit etwas Aetznatron und Natriumsuperoxyd und trennt in der mit heißem Wasser aufgenommenen Schmelze Chrom und Thonerde wie vorhin. — Das gefällte Chrom enthält selbst beim sorgfältigsten Waschen stets merkliche Mengen von Alkalien. Man übergießt daher nach vorläufiger Wägung den Niederschlag nochmals in der Porcellanschale mit heißem Wasser, säuert das durch das gelöste chromsaure Alkali gelblich gefärbte Waschwasser mit Salzsäure an, reducirt mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung, fällt das Chrom mit Ammoniak, sammelt auf besonderem Filter und vereinigt nach dem Einäschern mit dem Hauptniederschlag. — Die Uebereinstimmung der malsanalytisch und gewichtsanalytisch erhaltenen Resultate ist befriedigend. Die malsanalytische Bestimmung kann in vier Stunden, die gewichtsanalytische in drei bis dreieinhalb Tagen zu Ende geführt werden. Das gebrauchte Natriumsuperoxyd war von der chemischen Fabrik von Königswarter und Ebell, Linden vor Hannover, bezogen und entsprach allen analytischen Anforderungen. *Mt.*

J. Spüller und S. Kalman. Chrombestimmung im Chromstahl und Chromeisenstein<sup>1)</sup>. — Zur Chrombestimmung werden 2 g Chromspäne mit 16 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Schwefelsäure, 5 Vol. Wasser) gelöst und dann die Lösung unter Umrühren zur Trockne verdampft. Die getrocknete Masse wird weiter über freiem Feuer erhitzt, wobei größere Stücke durch den Glasstab zerdrückt werden. Darauf bringt man das Sulfatgemenge in eine Silberschale, mischt mit 4 g reinem gepulvertem Natriumsuperoxyd und 8 g reinem gepulvertem Aetznatron und erwärmt vorsichtig. Nach Beendigung der stürmischen Reaction erhitzt man unter allmählicher Temperaturerhöhung und giebt in Zwischenräumen nochmals erst 4 g, darauf 2 g reines gepulvertes

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 1360—1361.

Natriumsuperoxyd zu. In ca. eineinviertel Stunden ist alles Chrom in chromsaures Natrium überführt. Man läßt bis auf 40 bis 50° erkalten, laugt die Schmelze aus, zersetzt das mangansäure und eisensaure Natrium durch Natriumsuperoxyd, das überschüssige Natriumsuperoxyd durch Kohlensäure, füllt im Literkolben bis zur Marke auf und schüttelt durch. Nach kurzem Stehen wird filtrirt und das Chrom im Filtrat maßanalytisch nach Schwarz bestimmt.

*Mt.*

J. Spüller und S. Kalman. Chrombestimmung im Chromstahl und Chromeisenstein<sup>1)</sup>. — Verfasser haben ihr Verfahren, Chromstahl durch Schmelzen mit 2 Thln. Aetznatron und 1 Thl. Natriumsuperoxyd aufzuschließen, erprobt und befriedigende Resultate erhalten. Ein Versuch, Chromstahlspäne direct mit Natriumsuperoxyd und Aetznatron aufzuschließen, gelang nicht. Härtet man Stahl, indem man ihn rothglühend macht und dann in kaltes Wasser taucht, pulvert und oxydirt im Rose'schen Tiegel im Sauerstoffstrom, so kann man das im Achatmörser hergestellte feine Pulver direct aufschließen. Dies Verfahren ist aber zu umständlich. Ferrosilicium und Ferrowolfram lassen sich nach dem gleichen Verfahren, wie Chromstahl, analysiren.

*Mt.*

A. Bruttini. Colorimetrische Bestimmung kleiner Uranmengen in Mineralien<sup>2)</sup>. — Es dient hierbei das Verhalten von Ferrocyankalium gegen salpetersaures Uran. Um zuvor dies Metall von störenden Stoffen zu trennen, verwendet er zunächst die Eigenschaft des ersteren, in Gegenwart von kohlensaurem Ammonium nicht durch Schwefelammonium gefällt zu werden. Das Filtrat wird sodann mit Salpetersäure etwas angesäuert, um die Sulfide von Arsen, Antimon, Zinn zu fällen; sodann entfernt man aus dem nunmehrigen Filtrat Reste von Kupfer und Nickel durch etwas Ferricyanalkalium, fällt das Uran mit Ammoniak, filtrirt und löst den gewaschenen Niederschlag in verdünnter Salpetersäure wieder auf. Mit der so erhaltenen Flüssigkeit wird die colorimetrische Bestimmung ausgeführt. Zum Vergleiche dient eine Uranlösung von bekanntem Gehalte.

*Br.*

**Nickel.** — Stephen H. Emmens. Nickelanalyse<sup>3)</sup>. — Die Trennung von Kupfer und Nickel soll durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden, da bei der elektrolytischen Trennung durch starke Ströme leicht Nickel mit dem Kupfer niedergeschlagen werde. — Um aus gefällttem Eisenhydroxyd alles mitgerissene

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 1412—1413. — <sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 23, I, 251. —

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 655; Ref. nach J. anal. and appl. Chem. 4, 643—650.



Nickel ausziehen, soll der Niederschlag mit schwach angesäuertem Wasser oder mit verdünntem Ferrisulfat ausgekocht und das Filtrat durch Ammoniak von Eisen befreit werden. Beleganalysen fehlen.

Na.

E. D. Campbell und P. F. Trowbridge. Notiz über die höheren Oxyde des Nickels<sup>1)</sup>. — Wenn man Nickelsulfatlösung mit Brom versetzt, mit Soda fällt, den gewaschenen Niederschlag mit Jodkalium behandelt und das frei gewordene Jod mit Thio-sulfat titriert, so werden unter wechselnden Bedingungen sehr verschiedene Resultate erhalten. Es ist nicht möglich, auf diesem Wege das *Nickel* maßanalytisch zu bestimmen.

Br.

H. Herrenschmidt und E. Capelle. Zur Trennung von Kobalt und Nickel<sup>2)</sup>. — Verfasser unterwarfen die beiden gebräuchlichsten Trennungsmethoden von Kobalt und Nickel einem vergleichenden Studium. Das Verfahren mit *salpetrigsaurem Kali* liefert nach ihnen keine vollständig genauen Resultate, da der Kobaltniederschlag stets nickelhaltig ist, und umgekehrt etwas Kobalt sich der Fällung entzieht und in den Nickelniederschlag gelangt. (Für technische Analysen ist diese Thatsache ohne Belang, da bei richtigem Arbeiten die beiden Fehler sich gegenseitig ausgleichen. Bemerkung von Hintz und Weber a. a. O.) Die *Trennung vermittelt Cyankalium* nach Liebig (vergl. Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl., I, S. 584) verläuft wesentlich vollständiger, jedoch gehen auch hier merkliche Mengen Kobalt in den Nickelniederschlag ein. Die *Entdeckung von wenig Nickel neben viel Kobalt* erfolgte mikroskopisch auf Grund der Beobachtung, daß reines Kobalthydroxyd lichtbraun gefärbt ist (nicht schwarz, wie vielfach angenommen), während schon ein Gehalt von 1 Proc. Nickel genügt, um die Farbe schwarz erscheinen zu lassen. Selbst geringe Spuren Nickel geben sich durch das Auftreten schwarzer Punkte im Gesichtsfelde zu erkennen. — Zur Prüfung auf Nickel wurde die Kobaltlösung fast völlig mit Alkali neutralisirt, unterchlorigsaures Natron in geringem Ueberschuss zugefügt und der entstandene Niederschlag bei 180- bis 200facher Vergrößerung betrachtet. Zum *Nachweis von wenig Kobalt neben viel Nickel* wurde die Eigenschaft des Nickelhydroxydes benutzt, in neutralen oder alkalischen Flüssigkeiten sich zu lösen, wenn bei gelinder Wärme Chlorgas eingeleitet wird. Etwa vorhandenes Kobalt bleibt so gut wie völlig im Rückstande. Verfasser schlagen

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 748; J. anal. and appl. Chem. 7, 301—307. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 607; Ref. nach H. u. C., Le Cobalt et le Nickel, Rouen 1888.

endlich eine *Methode für die Analyse von Erzen etc.* vor, nach welcher einerseits Kobalt und Nickel zusammen als Sulfate gewogen, andererseits das Nickel für sich nach der Cyankaliummethode bestimmt werden soll, während Kobalt sich aus der Differenz ergibt. Na.

G. v. Knorre. Ueber die Verwendung von Nitroso- $\beta$ -naphtol in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt<sup>1)</sup>. — Kritische Zusammenstellung der einschlägigen Methoden. Durch Nitrosonaphtol werden in essigsaurer (bezw. bei Gegenwart von Nickel mineralsaurer) Lösung Kobalt, Eisen und Kupfer quantitativ gefällt, während die meisten anderen Metalle in Lösung bleiben.

Uebersicht der laut vorliegender Abhandlung bisher geprüften Trennungsverfahren<sup>2)</sup>:

Gefällt wird	Gelöst bleibt	Autor	Litteratur
Kobalt	Nickel	{ Ilinski und v. Knorre }	Ber. 18, 699.
"	"	R. Fischer {	Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1888, S. 453.
"	"	Kraufs {	Zeitschr. anal. Chem. 29, 241.
"	Phosphorsäure Arsensäure	{ v. Knorre }	Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 268.
Eisen, Kupfer	versch. Metalle	v. Knorre	Ber. 20, 283.
Eisen	Aluminium	Meinecke {	Zeitschr. angew. Chem. 1888, S. 260.
"	"	{ Ilinski und v. Knorre }	Ber. 18, 2728.
"	"	v. Knorre {	Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 264.
"	Beryllium	Breutel {	Ber. österr. Ges. d. chem. Ind. 1886, S. 129.
"	Mangan	Meinecke {	Zeitschr. angew. Chem. 1888, S. 3, 68, 219, 252.
"	"	Kofahl {	Inaugural.-Dissert. Berlin 1890.
Phosphorsäure + überschüss. Eisen	versch. Metalle	Meinecke {	Zeitschr. angew. Chem. 1888, S. 261.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 264. — <sup>2)</sup> Vom Verf. tabellarisch zusammengestellt.

Verfasser giebt ferner einige zweckmäßig befundene Vorschriften für Fällung und weitere Verarbeitung von Nitrosonaphtolniederschlägen. Die Veraschung derselben erfolgt rasch und sicher, indem man den feuchten Niederschlag sammt Filter in einen geräumigen Platintiegel bringt und den bedeckten Tiegel ohne Weiteres mit der vollen Flamme eines kräftigen Brenners erhitzt, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Alsdann wird die entstandene Kohle bei Luftzutritt verbrannt. Kobalt reducirt man nach erfolgter Veraschung im Wasserstoffstrome und wägt als Metall.

*Na.*

**Zink.** — Bertram Blount. Der Verlust an Zink während des Glühens von Zinkoxyd<sup>1)</sup>. — Wenn man in der Analyse Zinksulfid durch Rösten in das Oxyd überführen will, so muß man eine Muffel und sehr hohe Temperatur verwenden. Bei Anwendung einer Muffel mit seitlichen Schlitten wurden Verluste beim Glühen beobachtet. Die Versuche zeigten, daß die durch die Schlitzte einströmende geringe Gasmenge genügt, eine Reduction herbeizuführen, welche schließlich die gänzliche Verflüchtigung des Zinks ermöglichte. Man muß also Muffeln anwenden, welche den Zutritt des Leuchtgases ausschließen.

*v. Lb.*

Schulz und Low. Bericht über die technische Bestimmung des Zinks<sup>2)</sup>. — Die technischen Methoden zur Bestimmung des Zinks wurden einer Controle unterzogen, indem die erhaltenen Resultate mit den gewichtsanalytisch ermittelten Werthen verglichen wurden. Die besten Resultate erhielt man nach der Methode von Schulz und Low. 1 g Erz wird mit 25 ccm einer gesättigten Kaliumchloratlösung in concentrirter Salpetersäure erst gelinde, dann stärker zur Abrauchung der Säure erhitzt. Nach dem Abkühlen giebt man 7 g Chlorammonium, 15 ccm concentrirtes Ammoniak und 25 ccm heißes Wasser zu, kocht, filtrirt und wäscht mit einer 1 proc. Chlorammoniumlösung aus. Ist das Filtrat durch anwesendes Kupfer blau, säuert man durch 25 ccm reine concentrirte Salzsäure an und fällt Kupfer durch reines, gekörntes Blei. Man titrirt mit Ferrocyankalium, bis ein Tropfen der Lösung mit einem Tropfen einer wässerigen, concentrirten Uranacetatlösung, auf einer Porcellanplatte gemischt, einen braunen Ring bildet. Die ersten Spuren überschüssigen Ferrocyankaliums bilden den braunen Ring erst nach einiger Zeit. Deshalb thut man gut, erst in einem Theile ungefähr das richtige Resultat zu

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 918. — <sup>2)</sup> Chem. News 67, 5—7 u. 17—19.

ermitteln und dann erst in einem anderen Theile die genaue Bestimmung vorzunehmen. Die Ferrocyankaliumlösung wird vorher mit einer aus gewogenem Zinkoxyd bereiteten Zinkchloridlösung so eingestellt, daß 1 ccm Ferrocyankaliumlösung 0,01 g Zink entspricht. *Mt.*

Bertrand C. Hinman. Die maßanalytische Bestimmung des Zinks<sup>1)</sup>. — Verfasser hat die Methode von Schulz und Low, die bisher nur bei der Analyse von sulfidischen Erzen erprobt wurde, auch bei der Zinkbestimmung des Galmeis und des Franklinit angewandt. Er benutzte zur Einstellung der Ferrocyankaliumlösung statt des Zinkoxydes metallisches Zink, welches leichter vollständig rein erhalten werden kann. Die Titrirung wird am besten mit einem Indicator vorgenommen, da die Endreaction etwas durch die Menge der überschüssigen Salzsäure beeinflusst wird. Man versetzt deshalb die ammoniakalische Lösung mit einem Indicator, neutralisirt und giebt eine immer gleiche Menge Salzsäure im Ueberschuß zu. Die Farbe des Indicators wirkt nicht störend. von Schulz und Low haben nur Proben untersucht, die wenig oder gar kein Eisen enthielten. Ist aber, wie im Galmei und Franklinit, eine größere Menge Eisen zugegen, so muß man den durch Ammoniak erzeugten Niederschlag nach dem Filtriren nochmals auflösen und dann wieder ausfällen. Vorhandenes Mangan wird durch die chlorathaltige Salpetersäure vollständig in Mangansuperoxyd überführt und vom Zink getrennt. — Zur Aufschließung von Franklinit oder Galmei behandelt man die äußerst fein gepulverte Probe mit Königswasser, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und filtrirt vom Ungelösten ab. Dieses schmilzt man mit Soda und Salpetersäure, nimmt wieder mit Salzsäure auf und vereinigt beide Zinklösungen. Die Salzsäure wird durch Salpetersäure ausgetrieben und im Uebrigen, wie gewöhnlich Zink, durch Titration bestimmt. *Mt.*

G. Vortmann. Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen<sup>2)</sup>. — Zink, Eisen, Kobalt und Nickel können aus alkalischen Lösungen leicht quantitativ abgeschieden werden oder auch, in Folge ihres verschiedenen Verhaltens gegen den elektrischen Strom, leicht von einander getrennt werden. Verfasser bereitete die alkalischen Lösungen durch Zusatz von weinsaurem Alkali und überschüssiger Natronlauge zu den wässrigen oder sauren Lösungen der Metallsalze. Als Stromquelle dienten Accumulatoren.

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 30—32. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 14, 536—552.

Die bei den verschiedenen Operationen benutzten Apparate werden eingehend beschrieben. — Zinksalze geben mit weinsaurem Alkali und Natronlauge eine klare Lösung, aus der sich bei der Elektrolyse das Zink als grauer, gut anhaftender Ueberzug an der Kathode abscheidet. Die Stromdichte kann 0,3 bis 0,6 Amp. für 100 qcm Elektrodenoberfläche betragen. Die Abscheidung erfolgt am besten in versilberter Kupferschale. — Eisen wird aus der alkalischen Lösung sowohl auf Platin als auch auf Silber gut anhaftend ausgeschieden. Das Eisen bleibt frei von Kohlenstoff, wenn die Elektrolyse nicht unnötig lange andauert. Stromstärke 0,3 bis 1,0 Amp. — Bei der Elektrolyse von Kobaltsalzen muß man durch Zusatz von Jodkalium eine Bildung von Hydroxyd verhindern. Die verwendete Natronlauge muß so stark sein, daß man in der Kälte eine dunkelblaue Flüssigkeit erhält. — Nickel wird aus der mit Natronlauge und weinsaurem Alkali versetzten Lösung durch mäßige Stromstärken (bis 1,0 Amp.) nicht gefällt, aber es scheidet sich eine geringe Menge an der Anode als schwarzes Oxyd ab, dessen Bildung durch Jodkaliumzusatz verhindert werden kann. Werden Nickelsalzlösungen mit Weinsäure oder Citronensäure und dann mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzt, so scheidet sich bei einer Stromdichte von 0,3 bis 0,4 Amp. alles Nickel als Metall ab. — Bestimmung von Zink neben Nickel: Die Lösung wird mit Seignettesalz und concentrirter Natronlauge versetzt und bei einer Stromdichte von 0,3 bis 0,6 Amp. elektrolysiert. In zwei bis vier Stunden ist das Zink vollständig abgeschieden. — Trennung des Zinks vom Eisen: Aus einer mit weinsaurem Alkali und Natronlauge versetzten Lösung beider Metalle in einer Platinschale wird durch den Strom Eisen mit Spuren von Zink niedergeschlagen. Bringt man in Lösung und wiederholt die Fällung, so erhält man das Eisen rein und quantitativ. Eine andere Methode beruht auf der Fällung des Zinks aus einer mit Cyankalium und Natronlauge versetzten Lösung. Das Zink wird niedergeschlagen, während Eisen als Ferrocyankalium gelöst bleibt. — Bestimmung von Kobalt und Nickel neben Eisen: Die Lösung wird mit Bromwasser oxydiert, Ammoniumsulfat zugesetzt und das Eisen durch Ammoniak gefällt. Darauf werden Kobalt und Nickel mit einer Stromstärke von 0,4 bis 0,8 Amp. zusammen abgeschieden, während das gefällte Eisenhydroxyd in der Lösung verbleiben kann, da es durch den Strom nicht zersetzt wird. Zur Abscheidung von Kupfer neben viel Eisen wird mit Salpetersäure oxydiert und dann das Kupfer mit 0,1 bis 0,6 Stromstärke gefällt.

Mt.

**Kupfer.** — Paul Jannasch. Ueber Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. Verhalten von Kupferlösungen<sup>1)</sup>. — Wird die neutrale Lösung eines Kupfersalzes mit Ammoniak versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag von Kupferhydroxyd eben wieder gelöst hat, und dann Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugefügt, so scheidet sich schwarz-olivengrünes Kupferhyperoxydhydrat aus. Zur quantitativen Bestimmung läßt sich diese Fällung nicht verwerthen, da Kupferhyperoxydhydrat in alkalischer Lösung Porcellangefäße angreift. — Um die drei Oxydationsstufen des Kupfers in ein und derselben Lösung vorzuführen und gleichzeitig die oxydirenden und reducirenden Eigenschaften einer leicht Sauerstoff abgebenden Verbindung zu zeigen, fällt man Kupfervitriollösung durch Natronlauge. Das gefällte Kupferhydroxyd wird durch Zusatz von Weinsäure gelöst und mit Wasserstoffsuperoxyd Kupferhyperoxydhydrat gefällt. Beim Erwärmen verschwindet der Niederschlag wieder und die Flüssigkeit wird wieder blau. Sie scheidet beim Erkalten reichliche Mengen von gelbrothem Kupferoxydul ab. *Mt.*

R. Wegscheider. Bemerkungen zur quantitativen Bestimmung des Kupfers als Sulfür<sup>2)</sup>. — Die Beobachtungen des Verfassers ergeben, daß Kupfersulfür im Wasserstoffstrome bei schwachem Glühen noch nicht verändert wird. Erst bei höherer Temperatur, ca.  $800^\circ$ , erfolgt eine allmähliche Reduction. Durch kurzes Glühen mit Schwefel im Wasserstoffstrome wird das metallische Kupfer wieder in Sulfür zurückverwandelt. Glüht man Kupfersulfid im Schwefelwasserstoffstrome, so wird nicht reines Sulfür erhalten, auch nicht bei höherer Temperatur. — Bei der Kupferbestimmung darf man also Schwefelkupfer nur bis zur schwachen Rothgluth im Wasserstoffstrome erhitzen, um theilweise Reduction zu metallischem Kupfer zu vermeiden. *Mt.*

John Ruffle. Ueber die Prüfung von Kupfervitriol<sup>3)</sup>. — Das Kupfer wird durch Elektrolyse bestimmt. Zur Bestimmung der freien Säure behandelt man 20 bis 30 g der zerstoßenen Krystalle mit absolutem Alkohol, verdünnt die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser und titrirt die freie Säure mit Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit trocknet man das Salz bei  $100^\circ$ . Der Gewichtsverlust ergibt die anhaftende Feuchtigkeit zusammen mit 4 Mol. Krystallwasser. Man berechnet aus dem durch Elektrolyse er-

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2329—2331. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 14, 315—322. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 1105; Analyst 18, 279—281.

haltenen Kupfer das Krystallwasser und zieht vier Moleküle desselben von dem erhaltenen Gewichtsverlust ab. Die Differenz ergibt die anhaftende Feuchtigkeit. *Mt.*

G. Griggi. Schnelle Erkennung des Eisens im Kupfersulfat des Handels <sup>1)</sup>. — 5 ccm einer wässerigen Lösung des zu prüfenden Kupfersulfats (1 = 5) werden in einem Reagensglase mit dem gleichen Volumen einer Lösung von Salicylsäure in Aether (1 = 10) überschichtet. Schön violette Färbung an der Berührungszone zeigt nun, je nach der Intensität, größere oder geringere Verunreinigung durch Eisensulfat an, während bei eisenfreiem Kupfersulfat diese Färbung ausbleibt. *Mt.*

A. Bornträger. Bestimmung des Kupfers auf volumetrischem Wege mit Schwefelnatrium <sup>2)</sup>. — Verfasser bestimmt das Kupfer durch Titiren mit Natriumsulfid, wenn störende Metalle nicht zugegen sind. Er verwendet das von Mohr modificirte Pelouze'sche Verfahren, indem er nämlich in kalter ammoniakalischer Lösung des Kupfers arbeitet. Zur Erkennung des Endpunktes der Titrirung kann alkalische Bleilösung dienen, welche gegen Schwefelnatrium noch etwas empfindlicher ist als Nitroprussidnatrium. In diesem Falle würde titirt werden, bis ein geringer Ueberschufs von Sulfid zugesetzt worden ist. Er zieht aber vor, nur so viel von letzterem zuzusetzen, bis eben alles Kupfer ausgefällt ist. Zu diesem Zwecke wird, sobald die Flüssigkeit keine bläuliche Farbe mehr zeigt, eine Probe davon abfiltrirt, mit Essigsäure angesäuert und mit einer Spur Ferrocyankalium versetzt. Die Gegenwart von Zink stört die Titirungen nicht, da es erst nach dem Kupfer ausfällt, so dafs man in einer einzigen Probe die beiden Metalle nach einander bestimmen kann, z. B. in einer ammoniakalisch gemachten salpetersauren Auflösung von *Messing*. — Derselbe machte sodann noch Angaben über die nähere Ausführung der Methode und über ihre Anwendung zur Bestimmung des Kupfers im *Kupfervitriol*, im *kupfersufathaltigen Schwefel*, in anderen zur Bekämpfung der „*Peronospora viticola*“ dienenden *kupferhaltigen Präparaten* und in Rohproduction der Fabrikation von Kupfervitriol. *Br.*

Bestimmung des Kupfers und des Antimons <sup>3)</sup>. — Die Weil'sche <sup>4)</sup> Methode zur Bestimmung des Kupfers neben Antimon — durch Reduction der Salze der beiden Elemente mit Zinn-

<sup>1)</sup> Boll. chim. farm. 32, 549; Chem. Centr. 64, II, 1032. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 517. — <sup>3)</sup> Monit. scientif. [4] 7, I, 137. — <sup>4)</sup> JB. f. 1882, S. 1299.

chlorür und spätere Behandlung mit Luft, wobei nur das Kupfersalz wieder oxydirt wird — ist im „Laboratoire Municipal de Paris“ derart abgeändert worden, daß chloresaurer Kalium statt des Königswassers zur Oxydation dient und daß man nach der Reduction mit Zinnchlorür zwei Stunden lang einen Luftstrom durch die Flüssigkeit leitet, um das Kupferchlorür in das Chlorid überzuführen. Nach der Oxydation mit chloresaurer Kalium und Salzsäure, sowie der Verjagung des Chlors, werden Kupfer und Antimon zusammen mit Zinnchlorür in der Siedehitze titirt, worauf man in der angegebenen Weise Luft durchleitet und das hierdurch in Oxyd übergeführte Kupfer mit Zinnchlorür wiederum in der Hitze titirt. Die Differenz zwischen den in beiden Fällen verbrauchten Mengen Zinnchlorür entspricht dem vorhandenen Antimon. *Brt.*

Edg. F. Smith u. D. L. Wallace. Die elektrolytische Trennung von Kupfer und Antimon<sup>1)</sup>. — Nachdem Smith und Mohr gezeigt, daß eine ganze Reihe von Metallen (Fe, Cd, Ni, Cu u. s. w.) sich aus ammoniakalischen Lösungen weinsaurer Salze quantitativ gut abscheiden lassen, wird hier dargethan, daß auch Antimon auf diese Weise fällbar ist, daß es dagegen nach vorheriger höherer Oxydation mittelst Brom in Lösung bleibt. Hierauf fußend haben nun die Verfasser eine Reihe von Trennungen von Kupfer und Antimon ausgeführt, welche in durchaus zufriedenstellender Weise zeigen, daß hier eine bequeme quantitative Trennungsmethode vorliegt. *Bs.*

Samuel C. Schmucker. Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe<sup>2)</sup>. — Verfasser versucht, die Methode von Smith und Wallace zur Trennung von Kupfer und Antimon in alkalisch weinsaurer Lösung darauf auszudehnen, von den Elementen der zweiten Gruppe die ersten drei (As, Sb, Sn) von den übrigen (Hg als Oxyd, Pb, Bi, Cu, Cd) zu trennen. Die Durchführung der Methode gelingt und zwar trennt Schmucker noch Cu von Sn (Cu von As und Sb schon bekannt), ferner Cu von Sn, As, Sb gleichzeitig; ebenso erreicht er die Abscheidung von Cd oder Hg aus Lösungen, welche Sn, As, Sb einzeln oder gleichzeitig enthalten. Die Methode auch auf das Blei auszudehnen, wird nicht versucht und dürfte da auch wohl nicht ohne Weiteres durchführbar sein. *Bs.*

<sup>1)</sup> J. anal. and appl. Chem. 7, 189; Ref.: Chemikerzeit. 17, Rep. 165; Zeitschr. anorg. Chem. 4, 273 — 274. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 5, 199 — 210.



P. Jannasch und J. Lesinsky. Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. — Die Trennung des Wismuths vom Kupfer<sup>1)</sup>. — Je 0,3 g der Metalle wurden in 5 ccm concentrirter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit 50 ccm Wasser verdünnt und dann das Wismuth mit einer Mischung von 50 ccm 3proc. Wasserstoffsuperoxyd und 15 ccm concentrirtem Ammoniak gefällt. Die erhaltene Fällung bleibt einige Minuten stehen und wird vor dem Abfiltriren zur Minderung der chemischen Einwirkung der überschüssigen Reagentien auf das Filtrirpapier noch mit 100 ccm Wasser verdünnt. Der Niederschlag wird erst mit einer Mischung aus 2 Volumthln. Wasserstoffsuperoxyd, 1 Vol. concentrirtem Ammoniak und 8 Vol. Wasser, dann mit Ammoniakwasser wiederholt gewaschen, im Luftbade bei 90 bis 95° getrocknet, mit dem Filter im Platintiegel verascht und geglüht. Den Rückstand von Wismuthoxyden nimmt man mit wenig concentrirter Salpetersäure auf und glüht nach Verjagen derselben das zurückbleibende Wismuthoxyd bis zur Gewichtsconstanz. Im Filtrate vom Wismuth wird Kupfer wie gewöhnlich bestimmt. Dies Verfahren liefert gute Resultate. Z. B.: Gefunden: Bi = 100,19 Proc.; Cu = 99,88 Proc. — Gleich gute Resultate wurden erhalten, als zur schnelleren Ausföhrung der Analyse die Wismuthfällung einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann heifs filtrirt wurde. — Bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorid fällt das Wismuthhyperoxydhydrat weifs und krystallinisch. Es enthält stets Spuren von Kupfer, die nur schwer entfernt werden können, so dafs diese Fällung nicht zu empfehlen ist. Mt.

E. F. Smith und J. C. Saltar<sup>2)</sup> haben über elektrolytische Trennungen gearbeitet. 1. *Trennung des Kupfers vom Wismuth*. Befriedigende Resultate giebt nur die Methode von Smith und Fränkel<sup>3)</sup> durch Elektrolyse der citronensauren Lösung bei Gegenwart einer bekannten Menge Kaliumcyanid. Aus Lösungen, die freie Salpetersäure enthalten, fällt, entgegen Classen<sup>4)</sup>, das Kupfer stets wismuthhaltig. — 2. *Trennung des Bleies vom Wismuth*. Aus salpetersaurer Lösung scheidet sich immer mit Wismuthperoxyd verunreinigtes Bleisuperoxyd an der Anode ab. — 3. *Trennung von Kupfer, Blei und Wismuth*. Aus salpetersaurer Lösung fallen kleinere Mengen Wismuth mit dem Kupfer nieder,

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2908—2912. — <sup>2)</sup> J. anal. and appl. Chem. 7, 128—133; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 12, 605. — <sup>3)</sup> Siehe JB. f. 1890, S. 2376 ff. —

<sup>4)</sup> Quant. Anal. durch Elektrolyse, 3. Aufl., S. 123 u. 144.

größere Mengen theils mit dem Kupfer, theils mit dem Bleisuperoxyd.

Ps.

A. Classen. Zur Trennung von Kupfer und Wismuth<sup>1)</sup>. — Smith und Saltar hatten nachgewiesen, daß Kupfer bei Gegenwart von Wismuth nicht rein, sondern mit Wismuth zusammen ausfällt, und Classen's Lehrbuch der Analyse durch Elektrolyse citirt, in welchem diese Methode zur Trennung angegeben war. Classen theilt nun mit, daß sich dagegen an zwei Stellen seines Buches Angaben darüber finden, daß Kupfer bei Gegenwart von Wismuth nicht rein abgeschieden wird. Der Rest der Mittheilung betrifft Prioritätsreclamationen Classen's gegenüber Smith und Saltar. Smith vertheidigt sich hiergegen (Zeitschr. anorg. Chem. 5, 197—199) unter Aufrechterhaltung seiner Behauptung, worauf Classen nochmals (daselbst, S. 299) erwidert.

Bs.

Phillip E. Browning. On the separation of copper from cadmium by the jodide method<sup>2)</sup>. — Aus einer Lösung kann man Kupfer durch Jodkalium als Cuprojodür fällen. Man muß jedoch großen Ueberschuß von Jodkalium vermeiden, ebenso die Anwesenheit von Jodwasserstoff und freiem Jod. Das Filtrat muß man eindampfen, mit Wasser aufnehmen und nochmals durch Filter gießen. Etwa anwesendes Cadmium fällt man dann nicht als Schwefelcadmium, sondern als Cadmiumcarbonat und bestimmt es im Gooch'schen Tiegel. Die Analysen stimmen gut.

v. Lb.

Ferdinand Jean. Mafsanalytische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Antimon und Zink<sup>3)</sup>. — Verfasser empfiehlt das bekannte Weil'sche Verfahren<sup>4)</sup> zur mafsanalytischen Bestimmung von Kupfer und Eisen. Er gebraucht es auch zur Bestimmung von Antimon und Zink. Zinnchlorür setzt Antimonchlorid um in Zinnchlorid und Antimonchlorür. Man giebt zu der Antimonchloridlösung eine Kupferlösung von bekanntem Gehalt. Die Menge Zinnchlorür, die bis zur Entfärbung verbraucht wird, ergiebt die Summe von Kupfer und Antimon. Nach Abzug des Volumens, das der zugesetzten Kupferlösung entspricht, erhält man die Menge des zur Reduction des Antimonchlorids verbrauchten Zinnchlorürs, aus dem man Antimon berechnet. — Die Zinkbestimmung beruht darauf, daß aus bekannter Kupferlösung Zink eine äquivalente Kupfermenge ausscheidet. Man giebt überschüssige Kupferlösung hinzu und titrirt zurück.

Mt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 4, 235—236. — <sup>2)</sup> Sill. Am. J. [3] 46, 280—283.

— <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. 9, 256—258. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 9, 297.

**Blei.** — L. K. Frankel. The Detection of Lead in Urine<sup>1)</sup>. — L. K. Frankel setzte menschlichen bleihaltigen Harn der Elektrolyse aus, und erhielt in keinem Falle eine Abscheidung weder von metallischem Blei an der Kathode noch Bleisuperoxyd an der Anode. Verfasser kommt auf Grund dieser Beobachtung zu dem Schlufs, dafs das Blei im Harn sich in Form einer besonderen organischen Verbindung findet, die elektrolytisch nicht zerlegbar ist. Um Blei nachzuweisen, ist es deshalb nöthig, die organische Substanz durch Salzsäure und Kaliumchlorat zu zerstören. *Vt.*

A. H. Low. Die technische Bestimmung des Bleies<sup>2)</sup>. — Er löst zur technischen Bestimmung des Bleies in *Erzen* letztere in Salpetersäure auf, verjagt sodann diese durch Schwefelsäure, setzt nach dem Erkalten verdünnte Schwefelsäure, Seignettesalz und Wasser hinzu, und erhitzt zum Kochen. Der nach dem Erkalten abfiltrirte Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, in heifser Salmiaklösung gelöst und im Filtrate das Blei durch Aluminiumblech reducirt. Die abgeschiedenen Bleiflittern wäscht man mit Wasser und mit Alkohol aus, trocknet und wägt sie. *Br.*

Lindemann und Motteu. Ueber die Trennung und volumetrische Bestimmung des Bleies<sup>3)</sup>. — In einer früheren Arbeit haben die Verfasser gezeigt, dafs eine Lösung von Chlorkalk in der Kälte natürliche Sulfide (Blenden, Glanze, Kiese) in Metalloxyde bzw. Superoxyde und Schwefelsäure verwandelt. Die besonders leichte Umwandlung des Bleiglanzes in Bleisuperoxyd hat die Verfasser veranlafst, hierauf eine neue Bestimmungsmethode des Bleies zu gründen, indem sie das Superoxyd auf Jodkalium bei Anwesenheit von Salzsäure reagiren liefsen und das ausgeschiedene Jod mittelst Natriumthiosulfat titrirten. Die Umsetzung erfolgt gemäß folgenden Gleichungen:



Bei der Bestimmung des Bleies im Bleiglanz verfährt man wie folgt. Das Mineral (0,5 bis 1 g) wird im Achatmörser unter zeitweiligem Zusatz von Chlorkalklösung (30 bis 40 ccm im Ganzen) pulverisirt. Alsdann fügt man nach und nach 5 proc. Salzsäure zur Lösung der gebildeten Oxyde hinzu und erhitzt dann in einem Gefäfse bei gelinder Temperatur. Fügt man jetzt von Neuem genügend Chlorkalklösung hinzu, so fällt alles Blei als

<sup>1)</sup> Chem. News 68, 54. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 548; Chem. News 67, 178. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 812—819.

Superoxyd aus. Man läßt absitzen und wäscht durch Decantation aus, bis kein Chlor sich mehr nachweisen läßt. Giebt man jetzt überschüssiges Jodkalium und ca. 30 ccm 20 proc. Salzsäure hinzu, so kann man dann nach kurzer Zeit das ausgeschiedene Jod mittelst Natriumthiosulfat titrieren. Das Ende der Reaction beim Titrieren wird daran erkannt, daß ein Tropfen der Flüssigkeit auf weißem Schreibpapier keine blaue Färbung mehr giebt. Enthält der Bleiglanz noch andere Metalle wie Eisen oder Kupfer, so müssen diese durch Schwefelwasserstoff nach dem Austreiben des Chlors aus der Bleiglanzlösung entfernt werden. Enthält der Bleiglanz Kupfer, so wird dasselbe durch Cyankaliumlösung entfernt und im Uebrigen mit dem Bleisulfid in der oben angegebenen Weise verfahren. *Tr.*

Alexander. Volumetrische Bestimmung des Bleies <sup>1)</sup>. — Man dampft die zu bestimmende Substanz mit 15 ccm starker Salpetersäure und 10 ccm concentrirter Schwefelsäure ein und verdünnt mit Wasser und wäscht das Bleisulfat durch Decantiren aus. Dann löst man es in heißer Ammoniumacetatlösung und säuert mit Essigsäure an, worauf man mit heißem Wasser auf 250 ccm verdünnt. Man titirt nun mit einer gegen reines Bleisulfat eingestellten Ammoniummolybdatlösung, indem man eine frisch bereitete Tanninlösung (1:300) als Indicator benutzt. Beim geringsten Ueberschufs des Ammoniummolybdates tritt Gelbfärbung ein. *v. Lb.*

F. C. Knight. Volumetrische Methode zur Bestimmung des Bleies <sup>2)</sup>. — Man führt das Blei in das Oxalat über, welches man mit Schwefelsäure zersetzt, um dann die frei gewordene Oxalsäure mit Permanganat zu titrieren. Die zu untersuchenden Erze werden mit Salpeter- und Schwefelsäure erwärmt, sodann erhitzt man bis zum Auftreten von Dämpfen der letzteren, fügt nach dem Erkalten Wasser hinzu, kocht und filtrirt sofort. Der mit heißem schwefelsäurehaltigem und dann mit heißem reinem Wasser gewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, das Filtrat mit Wasser versetzt, erhitzt und nun mit granulirtem Zink reducirt. Das abgeschiedene Blei löst man in Salpetersäure, neutralisirt, fügt Alkohol hinzu und fällt bei 65° C. mit Oxalsäure aus, zersetzt den gewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure und titirt mit Permanganat. *Brt.*

---

<sup>1)</sup> Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 52, 201—202. — <sup>2)</sup> Monit. scientif. [4] 7, 1, 463; Chem. News 67, 128, 137; Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 200.

A. P. Laurie. Die volumetrische Bestimmung des Bleies<sup>1)</sup>. — Der Verfasser machte Bemerkungen über die maßanalytische Bestimmung des Bleies mit Hülfe von Kaliumdichromat unter Gebrauch von Silbernitrat als Indicator. Die Erkennung des Endpunktes der Titirungen wird durch die Gegenwart geringer Mengen von Chloriden erleichtert, durch die Anwesenheit größerer Mengen aber erschwert. Er gab ferner an, wie man das schnelle Absetzen des chromsauren Bleies erreichen kann. Die zu titirende Bleilösung soll neutral sein. Sie wird mit essigsauerm Natrium versetzt. Größere Mengen fremder Salze sollte sie nicht enthalten. *Brt.*

R. Warington. Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Blei in Weinsäure und Citronensäure<sup>2)</sup>. — Da die in den Handel kommenden Citronensäuren und Weinsäuren in Bleigefäßen zur Krystallisation gebracht werden, so findet man in ihnen stets einen geringen Bleigehalt. Der Nachweis des Bleies geschieht nach den Pharmakopöen der verschiedenen Länder entweder durch Schwefelwassertoff oder durch Schwefelwasserstoff und Ammoniak oder durch Prüfung der Asche. Diese gebräuchlichen Methoden sind nicht immer zuverlässig, da unter bestimmten Bedingungen Blei dem Nachweis entgeht. In starker Weinsäurelösung gab Schwefelwasserstoff keine Schwärzung, trotzdem 0,0072 Proc. Blei darin enthalten waren; erst bei einem Bleigehalt von 0,008 Proc. erfolgte undeutliche Trübung. Besser gelingt es, Blei durch Schwefelwasserstoff in starker Citronensäurelösung nachzuweisen. Anstatt des Schwefelwasserstoffgases empfiehlt sich in allen Fällen die Anwendung des Schwefelwasserstoffwassers. In ammoniakalischer Lösung giebt Schwefelammonium selbst in concentrirten Lösungen noch bei geringem Bleigehalt (0,0001 Proc.) eine deutliche Reaction, die deshalb vor allen anderen den Vorzug verdient. Bei Gegenwart von Eisen und Kupfer giebt man etwas Cyankalium zu der durch Ammoniak alkalisch gemachten Lösung und erwärmt bis nahe zum Kochen; alsdann ruft Schwefelammonium nur Schwärzung hervor, wenn Blei vorhanden ist. Zur quantitativen Bestimmung des Bleies hält Verfasser die volumetrische Bestimmung für die allein geeignete. Reine bleifreie Citronensäure- bzw. Weinsäurelösung wird mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt und so lange bekannte Bleilösung zugefügt, bis ein Vergleich mit der zu prüfenden Lösung keinen Unterschied mehr erkennen läßt. Auch die

<sup>1)</sup> Chem. News 68, 211. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 97—104.

Glycerinmethode giebt befriedigende Resultate. Sie kann aber nicht vortheilhaft angewendet werden, wenn der Bleigehalt weniger als 0,002 Proc. beträgt. — Die untersuchten Weinsäuren und Citronensäuren des Handels der verschiedensten Herkunft enthielten sämmtlich geringere oder gröfsere Mengen von Blei, die zwischen 0,0008 und 0,0195 Proc. schwankten. Als zulässige Grenze möchte Verfasser einen Bleigehalt von 5 Theilen Blei in einer Million Säuretheilen festgesetzt wissen. *Mt.*

F. Jean<sup>1)</sup>. Zur Untersuchung von unreinem Bleiglanz, welcher die Schwefelverbindungen von Zink, Kupfer, Antimon, Arsen etc. enthält, wird die gepulverte Substanz mit einer kochenden Lösung von mit Schwefelpulver vermischtem Schwefelnatrium behandelt. Die entstehenden löslichen Sulfosalze des Antimons und Arsens werden von den anderen Sulfiden getrennt, die Lösung mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium versetzt und das Antimon mit einer titrirten Zinnchlorürlösung unter Anwendung von Chlorkupfer als Indicator darin bestimmt. Die anderen Sulfide werden durch Kaliumnitrat oxydirt und mit Wasser und Salzsäure aufgenommen. Hierbei scheidet sich Chlorsilber und ein Theil des Bleies als Chlorblei ab; der Rest des Bleies wird mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Die Chloride des Bleies und Silbers werden reducirt und kommen in den Probirtiegel. Die ammoniakalische Lösung wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht; in einem Theile derselben wird mit einer titrirten Schwefelnatriumlösung Zink und Kupfer bestimmt und hierbei ein Papier mit Bleicarbonat benutzt, welches man mit Filtrirpapier bedeckt, um das unlösliche Sulfid zurückzuhalten; in einem zweiten Theile der Lösung wird das Kupfer mit einer titrirten Schwefelnatriumlösung bei Gegenwart von Salzsäure bestimmt. *Hf.*

H. Nissenson. Zur Trennung des Bleies von Kupfer durch Elektrolyse<sup>2)</sup>. — Nissenson wendet sich gegen die Angabe Rüdorff's, dafs eine quantitative Trennung von Blei und Kupfer durch Elektrolyse nur bei geringen Bleimengen praktisch ausführbar sei und weist auf Hunderte von Analysen hin, die nach seinen Angaben mit einer Classen'schen Platinschale als Anode und einer durchlöcherten Platinscheibe als Kathode ausgeführt sind. Die Mißerfolge Rüdorff's sind danach auf Nichteinhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen (Stromstärke und Salpetersäuremenge) zurückzuführen. *Bs.*

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 164. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 646.

P. Jannasch und J. Lesinsky. Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. Die Trennung von Blei und Kupfer <sup>1)</sup>. — 0,5 g Bleinitrat und 0,3 g metallisches Kupfer werden in 50 ccm Wasser und 10 ccm starker Salpetersäure gelöst, darauf in der Kälte mit 60 ccm 2proc. Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt und zur sicheren Ausfällung letzter Spuren Blei noch 5 ccm Ammoncarbonatlösung zugegeben. Das gelbbraune Bleihydroxydhydrat wird auf dem Filter gesammelt, zunächst kalt mit Wasserstoffsuperoxyd-Ammoniakwasser, dann mit heißem Ammoniakwasser gewaschen, im Luftbade getrocknet und mit dem Filter verascht. Das restirende Oxyd behandelt man mit Salpetersäure, worin es sich vollständig lösen muß, und verdampft zur Trockne. Das rein weiße Nitrat wird im offenen Luftbade vom Wasser befreit und bis zur Gewichtconstanz geglüht. — In der vom Bleihydroxydhydrat abfiltrirten, tiefblauen Kupferlösung wird das Ammoniak durch Eindampfen verjagt, dann Schwefelsäure zugesetzt und alle Salpetersäure ausgetrieben. Man nimmt mit 100 ccm Wasser auf, filtrirt von etwa ausgeschiedener Kieselsäure ab, verdünnt zu 350 ccm und leitet in die heiße Lösung Schwefelwasserstoffgas. Das Kupfersulfid wird verascht, das Gemenge von Oxyd, Sulfat und Metall im Tiegel mit Ammoncarbonatlösung überschüttet und eingetrocknet. Hierauf glüht man zuerst gelinde, später stark bis zur Constanz im Sauerstoffstrome. Die Resultate sind befriedigend. *Mt.*

P. Jannasch und J. Lesinsky. Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. Die Trennung des Bleies von Zink und Nickel <sup>2)</sup>. — 0,5 g Bleinitrat und 0,3 g Zinkoxyd werden in 50 ccm Wasser und 2 ccm concentrirter Salpetersäure gelöst, darauf in der Kälte mit einer Mischung von 40 ccm 2- bis 3proc. Wasserstoffsuperoxyd und 15 ccm concentrirtem Ammoniak versetzt und zum Schlufs 5 ccm Ammoniumcarbonatlösung zugefügt. Die Bleifällung läßt man unter öfterem Umrühren kurze Zeit stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag erst mit Ammoniakwasser, dann mit reinem Wasser aus. Das gefällte Bleihydroxydhydrat wird wie bei der Trennung von Blei und Kupfer angegeben behandelt. Aus der Zinklösung wird das überschüssige Ammoniak verjagt, dann 5 g reines Natriumhydroxyd zugegeben und gekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Man säuert mit Salzsäure

<sup>1)</sup> Ber. 26, 2331—2334. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 2334—2336.

an und fällt mit Natriumcarbonat. Verunreinigende Kieselsäure muß für sich bestimmt und von dem Gewicht des erhaltenen Zinkoxydes in Abzug gebracht werden. — Zur Trennung von Blei und Nickel löst man 0,5 g Bleinitrat, 0,4 g Nickelkaliumsulfat in 50 ccm Wasser und 5 ccm concentrirter Salpetersäure, fügt 5 ccm Eisessig und 15 ccm concentrirtes Ammoniak hinzu und fällt mit 75 ccm 2proc. Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm concentrirtem Ammoniak. Der Niederschlag wird wie oben behandelt. Das ammoniakalische Nickelfiltrat wird zur Trockne eingedampft, durch Salzsäure die Essigsäure ausgetrieben und nochmals getrocknet. Man löst unter Zusatz von etwas Salzsäure, filtrirt von ausgeschiedener Kieselsäure ab und fällt die kochende Lösung unter Umrühren mit 4 g Hydroxylaminchlorid und 60 bis 70 ccm 15proc. Natronlauge. Der Niederschlag wird mit heißem Wasser decantirt, gut ausgewaschen und Nickel wie üblich als Oxydul bestimmt. *Mt.*

P. Jannasch u. W. Remmler. Ueber quantitative Trennungen der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe in einem Bromdampfstrom. IV. Trennung des Bleies von Zinn und Antimon<sup>1)</sup>. — Verfasser bedient sich eines besonderen Apparates aus schwer schmelzbarem Kaliglas, der ungefähr die Gestalt einer sogenannten Trockenente besitzt. Er besteht aus einem Einfüllrohr (57 mm Länge, 12 bis 14 mm offene Breite), einem Hauptgefäß (15 bis 20 ccm Volumen) und einem eingeschliffenen Eintauchrohr (145 bis 150 mm lang). Die Substanzen werden gewogen, mit der sechs- bis zehnfachen Menge von reinem Schwefel überschüttet und innig gemischt. Alsdann wird ein völlig trockener Schwefelwasserstoffstrom durch den Apparat geleitet, während der Schwefel allmählich zum Schmelzen und Sieden gebracht wird. Der Schwefel wirkt ersichtlich auf die Substanzen ein, und es bleibt, nachdem der Ueberschuß desselben vertrieben ist, ein Sulfidgemenge zurück. Wird jetzt der Apparat mit einem Bromdampfentwickler nebst den erforderlichen Vorlagen verbunden, so kann man das Zinn oder Antimon langsam abdestilliren. Hat man metallisches Zinn in Form von groben Stücken, geglühte Zinnsäure u. s. f. zu analysiren, so gelingt die Sulfurirung auf diesem Wege nur, wenn man dem Schwefel 10 bis 15 Proc. seines Gewichtes an Jod beigiebt. Sogar organische Antimonylverbindungen, wie Brechweinstein etc., konnten in der Jodschwefelschmelze für die Zwecke der Analyse genügend sulfurirt werden. *Mt.*

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1422—1425.



**Quecksilber, Silber, Gold.** — J. Laborde. Neue Methode zur titrimetrischen Bestimmung des Quecksilbers<sup>1)</sup>. — Das Verfahren beruht auf der bekannten Reaction:  $\text{SnCl}_2 + 2\text{HgCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ . Der Endpunkt der Titrirung ist durch eine sehr charakteristische Braunfärbung der Flüssigkeit angezeigt. Bei Versetzen von Quecksilberchloridlösung mit einer unzureichenden Menge Zinnchlorür entsteht ein weißer Niederschlag von Quecksilberchlorür, während bei Hinzufügen eines Ueberschusses von Zinnchlorür der Niederschlag durch Bildung von metallischem Quecksilber schwarz wird. — Man kann umgekehrt auch *Zinn-oxydulsalze* mit Quecksilberchlorid titriren. *Br.*

Stan. Bondzyński. Aus dem Zinkpulver stammender Cadmiumspiegel bei der Untersuchung des Harns auf Quecksilber<sup>2)</sup>. — Stan. Bondzyński machte bezüglich der *Untersuchung des Harns auf Quecksilber* darauf aufmerksam, daß, da hierbei das Quecksilber aus dem Harn mit Zinkpulver ausgefällt wird, das käufliche Zinkpulver Cadmium enthält, und daß man beim Glühen des Zinkpulvers mit Kupferoxyd im Rohr dann einen *Cadmiumspiegel* erhält, welcher sich von dem Quecksilberbeschlag äußerlich kaum unterscheiden läßt. Um den hierdurch möglicher Weise entstehenden Fehler zu vermeiden, darf daher bei Anwendung des Zinkpulvers die Controlprüfung des erhaltenen Metallspiegels niemals unterlassen werden, oder es sollte an Stelle des Zinkpulvers Kupferpulver, Kupferblech oder Kupferspäne verwendet werden. *Wt.*

Edg. F. Smith und J. Bird Moyer. Ueber die Trennung des Quecksilbers von Wismuth auf elektrolytischem Wege<sup>3)</sup>. — Die Verfasser zeigen, daß es nicht möglich ist, elektrolytisch Quecksilber und Wismuth aus salpetersaurer Lösung zu trennen, indem mit dem Quecksilber gleichzeitig immer Wismuth an der Kathode niedergeschlagen wird, während der andere Theil des Wismuths an der Anode Superoxyd bildet. *Bs.*

P. Jannasch. Ueber quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd<sup>4)</sup>. — I. Trennung von Blei und Silber. Je 0,5 g der vorliegenden Metallsalze (Nitrate) werden in 50 ccm Wasser gelöst, 2 ccm starke Salpetersäure hinzugesetzt und das Blei in der Kälte mit einem vorher bereiteten Gemisch von 15 bis 20 ccm 2 proc. Wasserstoffsuperoxyd-

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 156; J. Pharm. Chim. 27, 507—509. — <sup>2)</sup> Zeitschrift anal. Chem. 32, 302—303. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anorg. Chem. 4, 96—99. — <sup>4)</sup> Ber. 26, 1496—1499.

lösung und 15 ccm concentrirtem Ammoniak als Bleisuperoxydhydrat gefällt, worauf noch weitere 15 ccm einer kalt gesättigten Ammoncarbonatlösung hinzugefügt werden. Man läßt 10 Minuten stehen, filtrirt und wäscht erst mit Ammoniakwasser, dann mit reinem Wasser aus. Der Niederschlag kann in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst und dann das Blei als Sulfat gefällt und gewogen werden. Doch gelingt es auch, ohne Gefahr für den Platintiegel, das Blei direct als Oxyd zu wägen, wenn man sich eines aus Nickelmetall verfertigten Luftbades bedient, um unter allmählicher Steigerung der Hitze das Filter zu verbrennen. Geringe Antheile unverbrannter Kohle verglühen leicht beim Zuleiten eines trockenen Sauerstoffstromes. Aus dem Filtrat vom Bleisuperoxydhydrat wird zunächst das überschüssige Ammoniak verjagt, dann mit Salpetersäure versetzt und filtrirt. Etwa in der salpetersauren Flüssigkeit vorhandene unlösliche Silberverbindungen müssen durch wiederholtes Behandeln mit Ammoniak, kochendem Wasser und verdünnter Salpetersäure gelöst und mit dem ersten Filtrat vereinigt werden. Das Silber wird wie gewöhnlich bestimmt. — II. Trennung von Silber und Wismuth. Analog geschieht die Trennung von Silber und Wismuth. Nachträglicher Zusatz von Ammoncarbonat ist dabei unnöthig, da kein Wismuth in der ammoniakalischen Flüssigkeit in Lösung bleibt.

Mt.

P. Jannasch. Ueber die Trennung von Blei und Silber in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure<sup>1)</sup>. — Man löst je 0,5 bis 0,6 g der Nitate in 100 ccm Wasser, fügt 2 ccm verdünnte Salpetersäure hinzu und fällt die in einer geräumigen Porcellanschale kochende Lösung mit einer gleichfalls kochenden, annähernd berechneten 10 proc. Kaliumbichromatlösung. Dann setzt man 15 ccm verdünntes Ammoniak (1:3) hinzu und erwärmt 15 bis 20 Minuten. Nach dem Erkalten wird schnell filtrirt, zunächst mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat vom Bleichromat wird zur Ausfällung des Silbers mit Salpetersäure vorsichtig angesäuert und das Silber als Chlorid gefällt.

Mt.

Richard Oehmichen. Ueber Edelmetallverluste während des Abtreibens in verschiedenen hohen Temperaturen<sup>2)</sup>. — Die Untersuchungen im Laboratorium des Verfassers ergaben, daß richtige Resultate nur dann erhalten werden, wenn das Abtreiben in den Temperaturgrenzen der Glättebildung vorgenommen wird.

<sup>1)</sup> Ber. 26, 1500. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 723—724.

Dieselbe Probe ergab bei einer Temperatur von 900° in 100 g 330 mg Silber und 69 mg Gold, bei 620° dagegen 361 mg Silber und 72 mg Gold.

*Mt.*

T. K. Rose. Die Verflüchtigung von Gold<sup>1)</sup>. — Verfasser hat die Verflüchtigung des reinen Metalls und seiner Legierungen untersucht, indem er kleine Stücke von 0,5 bis 2 g auf einer Kapelle aus Knochenasche verschieden hoch erhitzte. Die angewandten Temperaturen schwankten zwischen 1045 bis 1300° und wurden entweder thermoelektrisch durch ein Platinrhodiumpaar oder mittelst des optischen Pyrometers von Le Chatelier gemessen. Da die Absorption von Gasen das Gewicht wesentlich beeinflusste, so wurde der Gewichtsverlust nicht direct bestimmt, sondern durch Probiren der Könige nach dem Schmelzen ermittelt. Bei 1245° ist der Gewichtsverlust viermal so groß als bei 1090°. Groß ist der Verlust beim Erhitzen in einer Kohlenoxydatmosphäre, geringer in einer Leuchtgasatmosphäre. Verhältnismäßig klein ist die Menge Gold, die durch die flüchtigeren Metalle entfernt wird, während Kupfer einen starken Einfluss ausübt. Leicht flüchtige Metalle scheinen auch bei den höchsten Temperaturen nicht vollständig ausgetrieben zu werden. Viel Gold geht verloren bei Legierungen, die flache Könige auf der Kapelle bilden, geringer ist der Verlust bei solchen, die kugelförmige Könige bilden. Ein Strom von Gas oder Luft, der über die Könige streicht, vermehrt, wenn die Oberfläche des geschmolzenen Metalls unverändert bleibt, den Verlust nicht. Die Oberflächenspannung scheint den Dampfdruck zu erhöhen.

*Tr.*

A. Campbell Stark. Note on the „Purple of Cassius“. Test for Gold<sup>2)</sup>. — Zum schnellen Nachweis von Gold reibt man von der Oberfläche des zu untersuchenden Schmuckes u. dergl. kleine Theilchen durch Sandpapier ab. Einen Theil des Papiers löst man in Königswasser, dampft zur Trockne, löst in wenig Wasser, kocht und läßt zwei bis drei Minuten stehen. Wenn Gold zugegen ist, entsteht die charakteristische Purpurfärbung, und es erfolgt ein Niederschlag. Es bildet sich nämlich durch die Einwirkung der Säure auf das Papier Oxalsäure und diese reducirt das Gold theilweise. Die Reaction soll äußerst empfindlich sein.

*Mt.*

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 189—190; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 926. —  
<sup>2)</sup> Pharm. J. 52, 757.

# Analyse organischer Stoffe.

## Allgemeines.

Stillingfleet Johnson. A source of error in the ultimate analysis of organic substances<sup>1)</sup>. — Verfasser sieht eine hauptsächlich Fehlerquelle bei der Wasserstoffbestimmung der Elementaranalyse in der Occlusion des Wasserstoffs durch das Kupfer. Um diesen Fehler zu vermeiden, verfährt er folgendermaßen: Das Kupfer muß ganz schwefelfrei sein und wird vor dem Gebrauche mehrere Male hinter einander oxydirt und reducirt. *Vt.*

F. Klingemann. Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff in organischen Verbindungen<sup>2)</sup>. — Verfasser verbrennt im Vacuum, leitet die Verbrennungsgase in eine Bürette von 250 ccm Inhalt, absorbiert die Kohlensäure durch Kalilauge und mißt das Volumen des restirenden Stickstoffs. Die Analyse beansprucht 2 $\frac{1}{4}$  Stunden und ist für alle Körper, die explosiven nicht ausgeschlossen, anwendbar. Verfasser führt zahlreiche Beleganalysen an. *Vt.*

W. Keating Stock. Die Stock'sche Methode zur Stickstoffbestimmung<sup>3)</sup>. — Stock beschreibt einen veränderten Destillationsapparat zur Destillation des Ammoniaks. *Vt.*

H. Thomas. Ueber den Nachweis von Jod in organischen Verbindungen<sup>4)</sup>. — Organische Jodverbindungen zersetzen sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure unter Abgabe von Joddämpfen. *Vt.*

R. Höland. Die Bestimmung des Schwefels in flüssigen, organischen Substanzen<sup>5)</sup>. — Verfasser bespricht eine Anzahl der gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in

---

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 99. — <sup>2)</sup> Ann. Chem. 275, 92. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 794; Analyst 18, 58. — <sup>4)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 10; Chem. Centr. 64, I, 281. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 17, 99–100.

flüssigen, organischen Substanzen. Er fand, daß zur Prüfung von Braunkohlentheerproducten die Carius'sche Methode am besten geeignet sei. Für die Untersuchungen der festen oder flüssigen organischen Verbindungen bedient er sich einer Modification der Kolbe'schen Methode, indem er an Stelle des kohlensauren Natrons kohlensauren Baryt gebraucht. Er erhitzt im Glasrohre die Substanz mit einem Gemisch von 5 Thln. Baryumcarbonat und 1 Thl. Kaliumchlorat, nimmt mit Salzsäure auf, erhitzt zum Sieden, läßt absetzen und erhält so direct das Baryumsulfat, welches wie üblich gewogen wird. *Mt.*

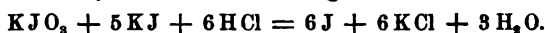
G. Brügelmann. Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen<sup>1)</sup>. — Verfasser wendet sich gegen die Ausführung von Höland<sup>2)</sup>, der behauptet hatte, daß eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Schwefels in flüssigen, organischen Substanzen noch fehlte. Seine 1875 und 1876 veröffentlichte Methode<sup>3)</sup> sei wiederholt anerkannt worden und sei sehr wohl für die Untersuchung von Braunkohlentheerproducten als auch für solche Stoffe, die leicht explosive Gemenge bilden, zu verwenden. Der von Höland vorgeschlagene Ersatz des Natriumcarbonats durch Baryumcarbonat ist, wie schon Rose-Finkner angegeben hat<sup>4)</sup>, nicht zu empfehlen, da dann ein sehr unreines Baryumsulfat erhalten wird. Der unter den gegebenen Verhältnissen gefällte schwefelsaure Baryt müßte jedenfalls erst gereinigt werden. *Mt.*

H. Heidenhain. Eine Methode zur Bestimmung organischer Substanzen durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure<sup>5)</sup>. — Verfasser oxydirt die organische Substanz durch eine Mischung von concentrirter Schwefelsäure mit  $\frac{1}{6}$ -Normal-Lösung von Kaliumbichromat und titrirt die überschüssige Chromsäure mit Ferrosulfat zurück. Verfasser mischt 15 ccm Schwefelsäure mit 23 ccm der Bichromatlösung. Die Oxydation geht in vielen Fällen nicht vollständig vor sich. *Vl.*

H. Rux. Gasvolumetrische Bestimmung organischer Säuren und der Jodsäure<sup>6)</sup>. — H. Rux verbreitet sich über die gasvolumetrischen Methoden von A. Baumann. Die gasvolumetrischen Bestimmungen organischer Säuren sind, wie Verfasser meint, ebenso genau wie die titrimetrischen. Zur Jodsäurebestimmung löst Verfasser 3,1856 g reinstes Kaliumjodat in 1 Liter Wasser,

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 245. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 99—100. — <sup>3)</sup> Vgl. Fresenius, Anleit. z. quant. chem. Analyse, 6. Aufl. — <sup>4)</sup> Band II, S. 462. — <sup>5)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 357. — <sup>6)</sup> Daselbst, S. 129.

so daß 1 ccm der Lösung genau 1 ccm Sauerstoff entspricht. Der Jodatlösung setzt man dann Jodkalium und Salzsäure zu. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Das ausgeschiedene Jod löst sich in dem Jodkalium und kann dann gasvolumetrisch bestimmt werden. *Vt.*

Van Hagen-Petersen. Der Jodindicator zur Bestimmung des Säuregrades in gefärbten Pflanzenextracten, Würze, Bier etc.<sup>1)</sup>. — Die Säurebestimmung besteht darin, daß man zu der säurehaltigen Flüssigkeit so lange titrirte Natronlauge zusetzt, bis ein Tropfen, mit einem Tropfen der Probirflüssigkeit in dem Jodindicator zusammengebracht, keine Blaufärbung zeigt. Bereitung des Jodindicators: 50 ccm gesättigte Lösung von Kaliumjodat wird mit 0,5 g Stärke gekocht, dann setzt man 10 g Jodkalium hinzu. Zur Säurebestimmung werden zwei Tropfen des Indicators auf einen weissen Teller gebracht, dann setzt man einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit hinzu. *Vt.*

W. Schlömann. Ueber Reactionen der Metaphosphorsäure mit organischen Basen<sup>2)</sup>. — Kalt bereitete Metaphosphorsäure (25 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) fällt alkoholische Lösungen von primären Monaminen und Diaminen, von secundären und tertiären Aminen nicht. Anilin fällt aus ätherischer Lösung (3:1000) durch einen Tropfen der Säure. Orthophosphorsäure verhält sich ähnlich. *Vt.*

Thomas Macfarlane. Ueber die Anwendung von Chrysotilfaser bei der Untersuchung organischer Substanzen<sup>3)</sup>. — Die Chrysotilfaser verwendet Verfasser zum Aufsaugen von flüssigen oder fetten Nahrungs- und Genußmitteln; für die Bestimmung von Wasser, Fett und Extract. Diese Faser ist eine Varietät des Serpentin. Beim Glühen verliert Chrysotil 12 Proc. gebundenes Wasser und bildet dann ein leicht zerreibliches Pulver. Vor dem Asbest hat die Chrysotilfaser den Vorzug, daß sie weichere und biegsamere Fasern besitzt. Für Milchuntersuchungen wird die Faser in einen halbkugelförmigen Glastrichter gefüllt, getrocknet, gewogen, dann 10 ccm Milch darauf getropft und längere Zeit bei 85° getrocknet, dann gewogen. Nachdem der Wassergehalt ermittelt ist, beseitigt man das Fett durch viermaliges Aufgießen von Petroläther (0,670) und berechnet nach dem Trocknen aus dem Gewichtsverlust den Fettgehalt. Analog kann man Butter, Käse, Fette und Oele, Seife, Spirituosen, Malzextract,

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 204, Rep. — <sup>2)</sup> Ber. 26, 1020—1025. — <sup>3)</sup> Analyst 18, 73—90; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 959.

Syrup und Kaffee untersuchen. Als Fette 18 Stunden auf 95° erwärmt wurden, zeigte sich, daß Stearin und Rindstalg keine Gewichtszunahme erlitten, Hammeltalg 0,21 bis 0,31 Proc.; Schweinefett 2,5 Proc., Baumwollsamööl 5,45 bis 5,64 Proc., Olivenöl 4,29 bis 4,49 Proc., Leinöl 4,72 bis 5,04 Proc. zunahm. Durch die Bestimmung der Gewichtszunahme kann man die sehr häufige Beimengung von Baumwollsamööl zu Schweinefett erfahren. Bei der Untersuchung des Kaffees wurde der Wassergehalt etwas niedriger gefunden, wenn man den gemahlene Kaffee auf Uhrgläsern trocknet, als beim Trocknen im Chrysotilrohr. Bei reinem Kaffee ergab die Fettbestimmung 10 bis 12 Proc., während nur 1,31 bis 1,54 Proc. von Petroläther bei der Cichorie extrahirt werden. Nach der Fettbestimmung wird durch Brühen mit heißem Wasser der Extract entfernt und seine Menge aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Reiner Kaffee giebt ca. 22 Proc. an Wasser ab, Cichorie ca. 80 Proc. Tr.

A. Stern. Ueber einzelne Reactionen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen <sup>1)</sup>. — 1. *Die Reactionen des Nelkenöles und Pimentöles.* Da die physikalischen Eigenschaften beider Oele identisch sind, hat Verfasser beide Oele mit den verschiedensten Reagentien geprüft und einen Unterschied auf diese Weise zwischen den beiden Oelen nicht ermitteln können. Die einzige Unterscheidung ist nur durch den Geruch möglich, was sich aber nicht immer wird ermöglichen lassen. 2. *Ueber die Reaction des Strychninnitrates mit Salzsäure.* Die röthliche Färbung, die nach der Pharmakopöe beim Erhitzen entsteht, zeigt auch von nahezu gleicher Intensität Rohrucker beim Erhitzen mit Salzsäure, nur tritt allmählich ein Uebergang von Roth in Braunroth ein. Da Zucker nun bei Giften, Alkaloiden als Geschmackscorrigens, sog. Verdünnungsmittel zugesetzt wird, so muß man bei der directen Prüfung derartiger zuckerhaltiger Stoffe auf Strychninnitrat von dieser Reaction absehen. Tr.

**Kohlenwasserstoffe.** — Eduard Wiederhold. Ueber die Löslichkeit der Harzöle und Mineralöle und der Mischung beider in Aceton <sup>2)</sup>. — Harzöle lösen sich fast in jedem Verhältniß in Aceton, während Mineralöle darin theils unlöslich, theils sehr wenig löslich sind. Der Unterschied in der Löslichkeit wird benutzt, um beide Oelsorten von einander zu unterscheiden. Das verwandte Aceton muß säure- und wasserfrei sein. Harzöle,

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 136—138. — <sup>2)</sup> J. pr. Chem. 47, 394—397.

und zwar: blaues Harzöl, gelbes dickes Harzöl, helles geruchloses Harzöl, rothes Harzöl, Patentöl, schimmelfreies geruchloses Harzöl, sogen. Retinol, werden durch Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Proc. Aceton völlig klar und ohne Trübung bei 15° gelöst. Von Mineralölen brauchen auf je 1 Volumen zur klaren Lösung: Brenn-Petrol ca. 4, russisches Spindelöl ca. 40 bis 41, Oleonaphta ca. 70 bis 71 Volumen Aceton. Die amerikanischen Cylinderöle bleiben meist völlig ungelöst. Zur Untersuchung der salbenartigen, sowie der dunkeln nicht raffinierten Mineralöle und Fette gebraucht man am besten einen erwärmbaren Mischcylinder (Bezugsquelle: M. Stuhl-Berlin). Die mitgetheilten Resultate gelten nur für neutrale, nicht versäuerte Oele. Vor der Untersuchung hat man zu prüfen, ob das Oel versäuert ist, wozu Verfasser die von ihm schon 1874 veröffentlichte Probe mittelst Kupferoxydul empfiehlt. Finkner hat eine Mischung von 10 Volumen Alkohol (spec. Gew. 0,818) und 1 Volumen Chloroform zur Lösung des Harzöles empfohlen. Verfasser modificirt diese Methode, die bei 23° angewendet werden soll, dahin, daß er 16 Volumen der Chloroformmischung benutzt. Harzöl wird dann schon bei 15° bis auf einen verschwindend kleinen Rest gelöst, während von Mineralölen nur wenig in Lösung geht. Jeder Zusatz von Harzöl zu Mineralölen erhöht das specifische Gewicht der Mineralöle. In der Praxis wird daher festzustellen sein, ob durch Zusatz von Harzöl geringerwerthiges Mineralöl auf das Gewicht werthvolleren Mineralöls gebracht wurde. Bei solchen Untersuchungen giebt die Acetonmethode besonders gute Resultate.

*Mt.*

K. Lissenko und Al. Stepanow. Ueber die sogenannte alkalische Probe der Naphtaproducte<sup>1)</sup>. — Die alkalische Probe des Kerosins wird gewöhnlich folgendermaßen ausgeführt: 300 oder 500 ccm Kerosin werden mit 6 oder 10 ccm einer 2proc. Natronlauge in einem Kolben vermischt und bei 60 bis 70° fünf Minuten lang geschüttelt. Der alkalische Auszug wird darauf abgelassen, durch ein doppeltes Filter filtrirt und mit Salzsäure versetzt. Die Säuren der Naphta und der Seife, die im Alkali gelöst waren, werden hierdurch ausgeschieden. Hierauf wird der Grad der Trübung bestimmt, der dann einen Schluss ziehen läßt auf die Reinheit des Kerosins. Als Maß dient eine Druckschrift festgesetzter Größe, die durch die Flüssigkeit, die sich im Cylinder von bestimmtem Durchmesser befindet, zu lesen ist. Sämmtliche Kerosine aus Baku opalisiren beim Ansäuern des alkalischen

<sup>1)</sup> Dingl. pol. J. 290, 139—143.



Auszuges mehr oder weniger stark, da ein reines Oel des zu hohen Aetznatronverbrauchs wegen nicht fabricirt wird. Dieselbe Probe wird auch für Schmieröle angewendet. Man mischt in einer grossen Proberöhre 100 ccm des zu untersuchenden Oeles mit 5 ccm einer  $1\frac{1}{2}$  proc. Natronlauge, schüttelt ununterbrochen und erwärmt auf  $80^{\circ}$ . Nach zwei bis drei Minuten stellt man die Röhre in ein Wasserbad, dessen Temperatur beständig auf  $70^{\circ}$  gehalten wird und läßt zwei bis drei Stunden stehen. Ist nun die alkalische Schicht milchig und trübe und hat sich an der Berührungsstelle mit dem Oel ein Niederschlag gesammelt, so ist dies ein Zeichen, daß das Oel schlecht ausgewaschen ist. Ist die alkalische Schicht klar und hell und bildet sich nur an der Berührungsstelle ein gelblichrother Niederschlag, so läßt man das Oel, falls es nicht mehr als 40 bis 125 mg Asche pro Liter hinterläßt, in den Handel. Ist dagegen die alkalische Schicht klar und entsteht an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten kein Häutchen, so sind in dem Oel weder seifenartige Verbindungen, noch solche von saurem Charakter. Um die seifenartigen Verbindungen nämlich gelöst zu erhalten, muß, wie unten gezeigt wird, freie Naphtasäure zugegen sein. Auf Zusatz von Natronlauge wird diese neutralisirt, und die in verdünnten Alkalien unlösliche Seife der Schmieröle setzt sich an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten ab. Eine dritte Probe besteht darin, daß man mit einem gewissen Quantum starker Natronlauge (1,3) das Kerosin schüttelt. Ist letzteres rein, so entmischen sich die Flüssigkeiten bald, und die Berührungsfläche hat eine spiegelklare Oberfläche. Bei den gewöhnlichen Sorten des Handels entsteht aber ein weißes Häutchen von Calcium-, Magnesium- und Natriumsalzen. Bei der Titration mit  $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge nach Doroschenko, ohne Zusatz von Alkohol, ist längeres Durchschütteln nöthig, wobei eine Oxydation des Kerosins eintreten kann. Die mit Schwefelsäure gereinigten Naphtadestillate geben beim Behandeln mit concentrirter Natronlauge ein Product ab, das mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ein braunes Oel, Naphtasäure genannt, abscheidet. Diese Naphtasäure ist ein Gemisch von Homologen hydroaromatischer Säuren und deren Isomeren, von Sulfosäuren und von phenolartigen Verbindungen. Bei der Destillation oxydirt sich das Kerosin theilweise an der Luft. Diese Oxydationsproducte besitzen sauren Charakter und lösen sich in verdünnten Alkalien. Der Grundversuch, den die Verfasser anstellen, hatte den Zweck, zu prüfen, ob die Natronlauge die Eigenschaft besitzt, sich mit der neutralen Naphtaseife

zu verbinden und sie dem Kerosin zu entziehen. Als Material diente ein Kerosin, das mit 10proc. Natronlauge gereinigt und nachher mit Wasser gewaschen war. 100 ccm desselben entfärbten noch nicht 5 ccm einer mit Phenolphthalein versetzten 0,01 proc. Natronlauge. Das reine Solaröl gab mit 0,25 g Naphtaseife auf 500 ccm versetzt bei der alkalischen Probe nach genügendem Waschen mit Wasser einen alkalischen Auszug, der auf Zusatz von Salzsäure stark opalisirte. Verfasser haben durch Versuche erwiesen, daß die Naphtaseifen beim Waschen mit Wasser hydrolytisch gespalten werden in Natronlauge, die ausgewaschen wird, und in Naphtasäure, die im Kerosin zurückbleibt und beim Versetzen mit Natronlauge abgeschieden wird. Der Grad der Zersetzung der Seife hängt ab 1. von der Temperatur, 2. von der Wassermenge, 3. davon, ob Säure oder Alkali im Ueberschuß zugegen ist. Um nun zu beweisen, daß die Hydrolyse auch eintritt durch Auswaschen mit sehr verdünnter Natronlauge, die man in Baku verwendet, verfahren die Verfasser so, daß sie unter sonst gleichen Bedingungen nur die Alkalimenge variierten. Es begab sich, daß die Hydrolyse mit steigendem Alkalizusatz immer schwächer wurde, und bei Anwendung von 8 bis 10 Proc. Alkali aufhörte. Verfasser sind daher der Ansicht, daß man nach der Reinigung der Naphtaproducte mit schwachem Alkali, bevor man mit Wasser auswäscht, concentrirtes Alkali (8 bis 10 Proc.) anwenden muß. Naphtaseifen lösen sich schon bei Gegenwart minimaler Mengen Naphtasäure auf. Ist letztere dagegen nicht vorhanden, so löst das Kerosin die neutrale Naphtaseife so gut wie gar nicht auf. Trockene Seife zergeht in säurefreiem Solaröl und kann durch Filtration entfernt werden, so daß filtrirtes Kerosin die alkalische und die Aschenprobe besteht. Die alkalische Probe beruht also auf der Neutralisation der Naphtasäuren, deren Gegenwart die Löslichkeit der Naphtaseife bedingt. In Folge dieser Neutralisation scheidet sich die Seife bei der alkalischen Probe mit concentrirtem Aetznatron ab oder löst sich bei Anwendung verdünnter Natronlauge. Verfasser schüttelten 100 ccm Kerosin mit 5 ccm alkoholischer  $\frac{1}{20}$ -Normal-Kalilauge, die mit Phenolphthalein versetzt war. Gutes Kerosin entfärbte nicht. Mit 10proc. Kalilauge ausgewaschenes Oel entfärbte selbst nicht 5 ccm alkoholische Lauge, die 0,0005 g NaOH enthielt. *Brü.*

Ruhemann. Qualitativer Nachweis von fettem Oel in Mineralöl<sup>1)</sup>. — Verfasser bedient sich des Verfahrens von Lux,

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 91, Rep.

um fette Oele in Mineralölen nachzuweisen. Lux erhitzt das Mineralöl in Reagensgläsern mit metallischem Natrium oder Natriumhydroxyd auf 200 bis 210° und erkennt die Anwesenheit von fettem Oel an dem Gelatiniren und dem Auftreten des Seifenschaums. Verfasser erhitzt helle Oele auf 230°, dunkle Oele und Cylinderöle auf 250°. In hellen Oelen war bei 230° noch  $\frac{1}{2}$  Proc. fettes Oel nachzuweisen, in dunkeln bei 250° noch 1 Proc. fettes Oel und in Cylinderölen war bei 250° noch 1 Proc. fettes Oel an der Schaumbildung zu erkennen. Vt.

J. Klimont. Nachweis und Bestimmung von Neutralfett im Mineralöl<sup>1)</sup>. — 15 g Oel werden mit 100 ccm 10proc. Kalilauge verseift, dann versetzt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt durch ein nasses Filter, neutralisirt mit Salzsäure und extrahirt mit Petroläther. Aus der wässerigen Lösung wird durch Chlorcalcium Kalkseife gefällt, die man auf gewogenem Filter sammelt und bei 110° trocknet. Man glüht nun die Kalkseife und findet das Gewicht des Fettes, wenn man zu dem Gewicht der sich aus dem Verlust ergebenden Fettsäureanhydride für je  $3 \text{ CaO } (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_3$  addirt. Die Methode ist nur zur Bestimmung kleinerer Fettmengen geeignet. Vt.

R. Höland. Ueber Paraffinbestimmungen<sup>2)</sup>. — R. Höland schlägt vor, zur Paraffinabscheidung aus Braunkohlentheerölen Alkohol von 99,5 Proc. zu verwenden. Derselbe löst sowohl Hartparaffin als Weichparaffin auf und läßt beim Abkühlen auf 0° beide Paraffine wieder herausfallen. Vt.

R. Höland. Bestimmung des Paraffins im Braunkohlentheer<sup>3)</sup>. — R. Höland schlägt folgende Methode der Paraffinbestimmung im Braunkohlentheer vor: 5 bis 10 g Theeröl werden in einer Retorte zur Trockne abdestillirt, Rückstand und Destillat mit Alkohol aufgenommen und mit der gleichen Menge paraffinfreien Theeröls auf 50° erwärmt. Dann kühlt man auf 0° ab, filtrirt bei 0° und wägt das Paraffin bei 100° getrocknet. Vt.

Norman Leonhard. Detection of Nitronaphtalene in mineral oils<sup>4)</sup>. — Um  $\alpha$ -Nitronaphtalin in Mineralölen aufzufinden, reducirt man das Oel mit Zink und Salzsäure, wobei man schon den charakteristischen Fäcalgeruch von  $\alpha$ -Naphtylamin merkt. Die wässrige Flüssigkeit wird dann abgezogen, mit Ammoniak

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 543. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 1473, Rep., u. S. 1483, Rep. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 1410, Rep. — <sup>4)</sup> Chem. News 68, 297.

neutralisirt und giebt dann mit Eisenchlorid eine blaue Fällung, die schnell purpurfarben wird. *Vt.*

A. Stepanow. Bestimmung der Asche in Mineralschmierölen<sup>1)</sup>. — Verfasser bedeckt beim Abdampfen die Platinschale mit einem genau passenden, anschließenden Glashelm, dessen Hals retortenartig abgebogen ist. Darauf wird ein Liebig'scher Kühler und ein Recipient vorgelegt und das Oel unter gleichzeitigem Saugen abdestillirt. Zwei Aspiratoren oder eine kleine Wassersaugpumpe ermöglichen fortdauerndes Saugen, das bis zum schwachen Glühen der Schale fortgesetzt wird. *Mt.*

**Jodoform.** — Gay. Beiträge zur Gehaltsbestimmung und Darstellung von Jodoformgaze<sup>2)</sup>. — Verfasser schlägt folgende Methode zur Gehaltsbestimmung vor:  $\frac{1}{2}$  bis 1 m Jodoformgaze werden aufgerollt in den Soxhlet'schen Extractionsapparat gebracht und mit so viel Alkohol übergossen, daß die Gaze davon bedeckt ist. Der Apparat ist mit einem Rückflusskühler versehen und an einem Glaskolben befestigt, der eine alkoholische Lösung von so viel Kalilauge enthält, als Jodoform in der zu untersuchenden Gaze sein soll; die Kalilauge muß aber stets im Ueberschuß sein. Bei 1 m Gaze, deren Gewicht zwischen 35 bis 40 g beträgt, würden bei einem Gehalt von 10 Proc. ca. 4 g Kaliumhydroxyd nöthig sein. Man erwärmt nun den Apparat auf einem Dampfbade, wobei durch den tropfenweise hinzutretenden Alkohol die Gaze völlig ausgezogen wird, während die in kleineren Antheilen zu dem überschüssigen Alkali gebrachte Jodoformlösung bei der erhöhten Temperatur sich zersetzt. Die alkoholische Flüssigkeit sowie die Waschwässer der verschiedenen Theile des Apparates sammelt man und verdünnt sie mit Wasser auf 250 ccm. Von dieser Lösung werden dann 10 ccm mit Normal-Silbernitratlösung titrirt. Die Verluste werden nach dieser Methode bis auf 3,5 Proc. vermindert, während die bisher bekannte Methode, wobei die Jodoformgaze mit alkoholischer Kalilauge behandelt wird, Verluste von 13 bis 20 Proc. verursacht. Die von Gay empfohlene Methode läßt sich in weniger als drei Stunden ausführen. Für die Darstellung von Jodoformgaze schlägt Gay vor, das Jodoform in einem Gemisch von Aether und Benzin zu lösen, von welchem Gemisch auch die Appretur gelöst wird. Die Flüssigkeit muß von der Gaze vollständig aufgenommen werden, dann wird die Gaze, ehe sie ganz trocken ist, zusammengelegt. Aether und

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 446; Zeitschr. russ. techn. Ges. 26, 27—29. —

<sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 550 (Ref. a. Rép. d. Pharm.).

Benzin verflüchtigen sich nachträglich durch die Verpackung. Da trotzdem Verluste von 10 bis 15 Proc. unvermeidlich sind, so schlägt Verfasser vor, eine entsprechend größere Menge von Jodoform mehr in Arbeit zu nehmen.

Tr.

A. Jaworowsky. Die Prüfung der Jodoformgaze<sup>1)</sup>. — Da beim Behandeln der zu prüfenden Jodoformgaze mit einer das Jodoform lösenden Flüssigkeit bei den bisher üblichen Methoden auch andere in der Gaze enthaltene Stoffe (Glycerin, Colophonium) mit gelöst werden können, schlägt Verfasser eine neue Methode vor, die complicirter ist als die bisherigen, dafür aber auch exactere Resultate giebt. Man nimmt zwei Stücke Gaze (5 g), von denen das eine zur Jodoformbestimmung, das andere zur Bestimmung des Gewebes dient. Im ersten Stück wird das Jodoform aus einem Kolben nach Zusatz von Wasser und Chlorcalcium abdestillirt, dann nach dem Absetzen und Abheben des überstehenden Wassers mit Petroläther extrahirt und der Petrolätherauszug bei Zimmertemperatur verdunstet. Um nun den Jodoform enthaltenden Rückstand weiter zu verarbeiten, schlägt Verfasser zwei Wege ein: 1. Das Jodoform wird im Kolben mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von sechs bis zehn Tropfen Salpetersäure übergossen und das durch Umschütteln abgeschiedene Jod nach Zusatz von Wasser mit Schwefelkohlenstoff wiederholt behandelt. Man schüttelt dann mit 40 bis 120 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung und titirt nach Zugabe von Stärkelösung mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jod-Jodkaliumlösung zurück [I]. Da die von Schwefelkohlenstoff befreite Flüssigkeit etwas entfärbtes Jod enthalten kann, so behandelt man dieselbe mehrere Stunden mit Zink, versetzt dann mit einigen Tropfen Schwefelsäure und Jodsäure und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff wie oben aus [II]. 2. Man bringt zu dem im Kolben befindlichen Jodoform 2 g Chlorkalium und 10 g Salzsäure, läßt die Mischung unter zeitweiligem Durchschütteln einige Stunden stehen und giebt, um die völlige Zersetzung des Jodoforms zu erzielen, noch etwas Zink und 10 bis 15 ccm verdünnte Salzsäure hinzu. Nach mehreren Stunden fügt man zur farblosen Flüssigkeit Jodsäure, schüttelt mit Schwefelkohlenstoff und verfäht wie oben. Um das Gewicht der Gaze im zweiten Stück (5 g) zu ermitteln, zieht man erst dasselbe mit Benzin, dann mit Aether aus, trocknet und wägt. Zur Berechnung des nach der ersten Methode bestimmten Jodoforms dient folgende Formel:

<sup>1)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 725—726.

$$x = \frac{\left[ \left( (a-b) \cdot 0,0127 \right) + \left( (c-d) \cdot \frac{127}{12,000} + \frac{e}{14,00} \right) \right]}{381 \cdot f} \cdot 39,400.$$

$x$  bedeutet den Procentgehalt des Jodoforms,  $a$  = ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [I],  $b$  = ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jod-Jodkalium [I],  $c$  = ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  [II],  $d$  = ccm Jod-Jodkalium [II],  $e$  = ccm des abgeheberten Wassers,  $f$  = Gewicht der mit Benzin bearbeiteten

Gaze. Nach der zweiten Methode ist  $x = \frac{(a-b) \cdot 25019}{22\,860 \cdot c}$ , wo

( $a$ ) = ccm  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ( $b$ ) = ccm Jodlösung,  $c$  = Gewicht des Gewebes bedeutet. Tr.

François. Auswahl eines Verfahrens zur Titrirung der Jodoformgaze<sup>1)</sup>. — François rühmt die Vorzüge des Greshoff'schen Verfahrens der Jodoformbestimmung in der Gaze. 20 g der Gaze werden geschnitten mit Aether extrahirt, der Aether verdunstet und der Rückstand mit 10 ccm einer 20 proc. Silbernitratlösung erhitzt, sodann das Jodsilber zur Wägung gebracht. Vt.

**Alkohole. Alkoholische Getränke.** — Bela v. Bittó. Ueber die Erkennung und den quantitativen Nachweis einwerthiger Alkohole<sup>2)</sup>. — Zur Erkennung einwerthiger Alkohole schlägt Bela v. Bittó vor: 0,5 g Methylviolett werden in einem Liter Wasser gelöst, 1 bis 2 ccm dieser Lösung mehreren Cubikcentimetern des Alkohols nebst  $\frac{1}{2}$  bis 1 ccm Alkalipolysulfidlösung zugesetzt. Bei Anwesenheit einwerthiger Alkohole wird die klare Flüssigkeit kirschroth bis violett. Im anderen Falle wird die Lösung grünlichblau und setzt röthlichviolette Flocken ab. Vt.

J. Lewkowitsch. Ueber Glycerin<sup>3)</sup>. — Durch Destillation kann Glycerin von einem *Arsengehalt* nicht befreit werden, da das Arsen im Glycerin als Arsenigsäureester,  $\text{AsO}_3\text{C}_3\text{H}_5$ , enthalten ist und dieser bei 260° in Arsenwasserstoff und andere flüchtige Arsenverbindungen zersetzt wird, welche mit dem Glycerin übergehen. Das Arsen stammt aus der rohen Schwefelsäure und ist in dem Glycerin nicht enthalten, wenn dieses durch Verseifung mit Wasserdampf, mit arsenfreier Schwefelsäure, oder mit Kalk hergestellt wird. Aus Seifenabfalllaugen kann man reines Glycerin darstellen, doch hat diese Gewinnung technisch noch keine Bedeutung. Um die Menge der organischen Verunreinigungen des Glycerins, namentlich der Polyglycerine zu ermitteln, verdampft

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 1093; Ref.: Chem. Soc. J. 27, 409–413. —

<sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 611. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 411–412, nach Chem. News 67, 46–47.

man das Glycerin bei 100° (im Luftstrom ?), wägt den Rückstand und zieht die Asche ab. Fettsäuren können mit ammoniakalischem Silbernitrat, das sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15 Minuten nicht schwärzen soll, nachgewiesen werden. Indessen reicht die Prüfung mit neutraler Silberlösung meist aus, zumal auch reines Glycerin zuweilen die ammoniakalische Silberlösung schwärzt. Eine genaue Bestimmungsmethode des Glycerins in Gegenwart anderer organischer Stoffe fehlt noch, da bei der Ueberführung in Oxalsäure oder in Essigsäureglycerid viele andere organische Stoffe störend einwirken. *O. H.*

C. Ferrier. Dosage des sulfurs alcalins, des hyposulfites et des sulfites dans les glycerines de savonnerie<sup>1)</sup>. — Verfasser theilt seine Untersuchungen über die Bestimmung der Alkalisulfide und Hyposulfite im Glycerin mit. *Vt.*

Morton Liebschütz. Remarques sur l'analyse des dynamites au point de vue du dosage de la nitroglycerine<sup>2)</sup>. — In einem Dynamit, der ätherlösliche Körper, wie Schwefel, Harz, Campher, enthält, läßt sich das Nitroglycerin nicht ohne Weiteres bestimmen. Man nimmt in diesem Falle den Aetherextract mit 80 proc. Essigsäure auf, worin sich Nitroglycerin leicht löst, und zersetzt einen Theil dieser Lösung nach dem Schlösing-Jean'schen Verfahren. Die Menge des NO wird verglichen mit derjenigen, die eine gestellte Lösung von Nitroglycerin in Essigsäure abgibt. *Vt.*

P. Kulisch. Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Moste und Weine des preussischen Weinbaugebietes<sup>3)</sup>. — Verfasser hat im Auftrage des Ministers für Landwirthschaft eine große Reihe von Mostproben und Weinen des Jahrganges 1892 untersucht. In ausführlichen Tabellen, die Gemarkung, Lage des Weinberges, Bodenart des Weinberges, Traubensorte und Art der vorhandenen Fäule bezeichnen, sind die Einzelresultate zusammengestellt. Um den Most haltbarer zu machen, empfiehlt sich pro 1 Liter der Zusatz von einem bis zwei Tropfen Senföl. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß der Jahrgang 1892, was die Qualität anbetrifft, als ein guter bezeichnet werden kann, selbst in geringeren Lagen waren die Trauben gut ausgereift. Bemerkenswerth ist, daß alle Mostaschen Borsäure enthielten, ebenso auch die Weine. Auffallend ist ferner bei den Weinen des untersuchten Weinbaugebietes der geringe Aschengehalt im Gegensatz zum Aschengehalt früherer Jahrgänge. Im Uebrigen

<sup>1)</sup> Monit. scientif. 7, 16. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 14—16. — <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 473—489 u. 567—573.

mufs in Bezug auf die Einzelresultate auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Tr.*

J. Nefler. Die Beurtheilung der Weine auf Grund der chemischen Untersuchung <sup>1)</sup>. — Verfasser zeigt an Beispielen, dafs ein Wein, der hinsichtlich seines Gehaltes an Extract, Mineralbestandtheilen und Säure den gesetzlichen Anforderungen entspricht, noch lange nicht immer ein normaler Wein zu sein braucht, und empfiehlt vor Allem, um einen Wein beurtheilen zu können, die Bestimmung des Zuckergehaltes. Enthält ein Wein mit 6 Proc. Weingeist zu einer Zeit, in der alle Weine gleichen Alters längst vergohren sind, noch 0,5 Proc. Zucker, so darf man ihn, sofern es nicht an dem Extract und den Mineralbestandtheilen fehlt, gesetzlich nicht beanstanden und ihn doch nicht als normalen Wein bezeichnen, ebenso ist ein Weisswein mit 0,1 Proc. flüchtiger Säure gesetzlich nicht zu beanstanden, darf aber auch nicht als normal betrachtet werden, da die gewöhnlichen Weissweine des Handels nicht über 0,07 Proc. flüchtige Säure aufweisen. Verfasser schlägt deshalb vor, bei Weinen, die abnorm erscheinen und doch nicht zu beanstanden sind, auf die Abnormitäten des Weines in dem Gutachten hinzuweisen. Da das Streben der Weinproducenten darauf hinausgeht, aus wenig Most möglichst viel Wein zu bereiten, so kommt es sehr häufig vor, dafs die Weine nach kurzem Lagern fade und schlecht werden. Es kann daher eintreten, dafs ein Wein, der nach der Analyse den gesetzlichen Anforderungen entspricht, wenn er gelagert hat, eine Analyse liefert, wonach er zu beanstanden ist, da Extractgehalt, sowie Mineralbestandtheile beim Lagern herabgedrückt worden sind. *Tr.*

J. A. Muller. Sur le dosage de l'extrait laissé par l'évaporation du vin <sup>2)</sup>. — Zur Bestimmung des von Alkohol und Wasser freien Rückstandes im Wein empfiehlt Verfasser die von Magnier de la Source angegebene Eindampfung von 1 bis 1,5 g Wein im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur. Verfasser berechnet dann die Fehler, die durch Verdunsten des Glycerins entstehen. *Vt.*

A. Lalieu. Bestimmung der Trockensubstanz bei pharmaceutisch-chemischen Arbeiten <sup>3)</sup>. — Verfasser bespricht die Extractbestimmung im Wein und im Bier. *Vt.*

Kulisch. Zur Anwendung der einfachen Apparate für die Alkohol- und Extractbestimmung im Weine <sup>4)</sup>. — Rasche und

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 577. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 9, 6. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 958, nach Revue intern. des falsifications 6, 116—119. — <sup>4)</sup> Viertelj. Fortsch. Chem. Nahrungsm. 7, 456; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 296.



ziemlich genaue Resultate für den Gehalt an Alkohol in Weinen geben die Ebullioskope von Malligand-Hondart in Paris. Die Taschenapparate zur Bestimmung des Alkohols von Abelous u. Co., ebenso wie das Oenobarometer von Hondart zur Extractbestimmung haben wenig Werth.

*Tr.*

Th. Wetzke. Alkohol- und Extractbestimmung in gehaltreichen Weinen<sup>1)</sup>. — Verfasser ist zu folgenden Resultaten gekommen. Die Alkoholbestimmung nach der Differenzmethode von Hager fällt immer zu niedrig aus. Gute Resultate giebt die Extractbestimmung mit Hülfe der Dichte des entgeisteten Weines nach den Schultze'schen Tabellen. Die Sandmethode bei der gewichtsanalytischen Extractbestimmung giebt keine gute Resultate.

*Vt.*

Bardy. Nachweis höherer Alkohole im Weingeist<sup>2)</sup>. — Man versetze Weingeist mit der vier- bis fünffachen Menge gesättigter Kochsalzlösung und dem halben Volumen Wasser und schüttele mit Schwefelkohlenstoff aus. Der Schwefelkohlenstoff wird mit etwas concentrirter Schwefelsäure versetzt, diese wieder vom Schwefelkohlenstoff getrennt und zur Schwefelsäure das gleiche Volumen Eisessig zugesetzt und am Rückflusskühler gekocht. Setzt man nun wieder Salzwasser zu, so scheiden sich Essigester der höheren Alkohole als Oele ab.

*Vt.*

J. A. Müller. Bemerkungen über die Bestimmung des Gehaltes der fixen und flüchtigen Säuren im Weine<sup>3)</sup>. — In einer früheren Abhandlung hat Verfasser zwei Methoden beschrieben, um Kohlensäure neben fixen und flüchtigen Säuren zu bestimmen. Da nun gewisse kranke Weine Milchsäure enthalten und diese Säure sich leicht in ihr Anhydrid, zumal bei hoher Temperatur, verwandelt, so können beim Eindampfen bei Anwesenheit von Milchsäure leicht falsche Resultate erzielt werden. Man müßte deshalb, um die flüchtigen Säuren zu ermitteln, den Wein nach Vertreibung der Kohlensäure unter denselben Bedingungen titiren wie den Abdampfrückstand. Die Differenz der beiden so gefundenen Titer wird dann gleich dem Titer der flüchtigen Fettsäuren (weniger Kohlensäure) sein. Um den Titer der fixen Säuren zu erhalten, muß man, nach Austreibung der Kohlensäure, eine dritte Bestimmung ausführen, indem man in der Kälte mit Barytwasser neutralisirt. Die Differenz zwischen diesem Titer und demjenigen der flüchtigen Säuren ist gleich dem Titer der fixen Säuren und

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 836. — <sup>2)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 477. —

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 592—595.

der sauren Salze. Wenn man schliesslich den Wein in der Kälte titirt vor und nach der Vertreibung der Kohlensäure, so erhält man den Titer der Kohlensäure. Verfasser hat nun drei verschiedene Weinproben, von denen die eine beträchtliche Mengen Milchsäure enthielt, die andere ein junger Wein und die dritte ein alter Wein war, untersucht, indem er diese Weine gemäß den in der früheren Abhandlung erwähnten Methoden prüfte, einerseits indem er die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Barytwasser kochte und dann mit Salzsäure den Ueberschuss von Barytwasser zurückmaß, andererseits, indem er die Flüssigkeit in der Kälte mit Barytwasser neutralisirte. Die vom Verfasser in einer Tabelle zusammengestellten Zahlen, abgeleitet aus den in der Kälte oder in der Wärme erhaltenen Titern, sind ziemlich gleich für die drei Weine. *Tr.*

J. Nefzler. Ueber die chemische Beurtheilung der Weine und die Bestimmung des Extract- und Zuckergehaltes in jungen Weinen <sup>1)</sup>. — Verfasser schlägt vor, den 0,1 übersteigenden Gehalt an Zucker im Wein von dem Extract desselben abziehen. Dies hat besonders Bezug auf junge Weine, die häufig, bevor sie vollständig vergohren sind, in den Handel gebracht werden, um sie „vollmundiger“ erscheinen zu lassen, da der vorhandene Zucker ihnen eine gewisse Süfse verleiht und sie verkäuflicher macht. Tritt nun bei solchen Weinen, die, um sie zum Versandt geeignet zu machen, in stark geschwefelte Fässer gefüllt werden, nachträglich nochmals nach dem Abfüllen Gährung ein, so kann der Zucker in wenigen Tagen vollständig verschwinden und dies hat natürlich eine Aenderung des Extractgehaltes zur Folge. *Tr.*

A. Bornträger. Zur polarimetrischen Untersuchung von Mosten und Süßweinen <sup>2)</sup>. — Bei der polarimetrischen Bestimmung des Zuckergehaltes in Mosten und Süßweinen wird häufig außer Acht gelassen, daß das Drehungsvermögen der Lävulose einen sehr starken Temperaturcoefficienten besitzt. Bornträger richtet daher an alle Fachgenossen die Aufforderung, bei ihren Versuchangaben nicht die Temperaturangaben zu vergessen. Auch andere nothwendige Zahlen, wie Länge der Rohre, Art der Beleuchtung, Eintheilungsprincip der Scala u. s. w. sollen nach Bornträger leider recht häufig fehlen. *R.*

Jégou. Beiträge zur Kenntniß mannithaltiger Weine und Bestimmung des Mannits <sup>3)</sup>. — Der Mannitgehalt algerischer Weine

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 878. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 599. —

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 500; J. Pharm. Chim. 28, 103—107.

wurde von Carles einer Verfälschung mit Feigenwein zugeschrieben. Verfasser fand nun in zuverlässig unverfälschtem Wein aus Milianah, wo der Feigenbaum nicht cultivirt wird, über 8 g Mannit im Liter. Zum Verschneiden ist solcher Wein ungeeignet, weil er schädliche Keime enthält. Zur Bestimmung des Mannits kocht man nach dem Verfasser 240 ccm des Weines zur Vertreibung der flüchtigen Säuren und fügt dann tropfenweise eine verdünnte Kaliumcarbonatlösung hinzu, bis die Flüssigkeit grünlich wird. Nach dem Zusatz von 20 g Thierkohle wird abermals aufgeköcht und durch basisches Bleiacetat, sowie destillirtes Wasser das ursprüngliche Volum wieder hergestellt. Nach dem Filtriren wird das Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt und abermals filtrirt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad zur Syrupdicke eingeeengt und dann in die Kälte gestellt. Der Mannit scheidet sich in charakteristischen Krystallen aus, welche zwischen Filtrirpapier getrocknet und mit wenigen Cubikcentimetern einer gesättigten Lösung von Mannit in 85 proc. Alkohol gewaschen werden. Endlich wird der Mannit auf einem tarirten Filter bei 100° getrocknet und gewogen. Enthält der Wein mehr als 3 oder 4 g Glucose im Liter, so muß diese vor der Untersuchung durch Einsaat von Bierhefe vergohren werden. O. H.

W. Seifert. Ueber schweflige Säure, zusammengesetzte Aether (Ester) und Glycerin im Weine<sup>1)</sup>. — Verfasser bespricht das Vorkommen der schwefligen Säure im Weine und constatirt das Vorhandensein von aldehydschwefliger Säure in gewissen Weinen, über deren Schädlichkeit oder Unschädlichkeit sichere Angaben noch nicht vorliegen. V.

A. Kleiber. Zur Bestimmung der schwefligen Säure im Wein<sup>2)</sup>. — 100 ccm Wein werden unter Zusatz von Phosphorsäure im Kohlensäurestrom destillirt. Als Vorlage dient ein ca. 4 cm weiter und 20 cm hoher Glaszylinder, der 2,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normallösung und 25 ccm Wasser enthält. Der Cylinder ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen; durch die Durchbohrungen geht 1. das Kühlrohr bis auf den Boden, 2. ein Scheidetrichter und 3. ein mit feuchten Glasperlen gefülltes Kugelrohr, um die durch die Kohlensäure mitgerissenen Joddämpfe zurückzuhalten. Tritt nach 20 Minuten langem Destilliren keine Entfärbung der mit etwas Kleisterlösung blaugefärbten Jodlösung ein, so enthält der Wein unter 80 mg schwefliger Säure im Liter,

<sup>1)</sup> Zeitschr. Nahrungsm. 7, 125. — <sup>2)</sup> Schweizer Wochenschr. f. Pharm. 31, 45–46; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 581.

welche von dem Verein schweiz. analyt. Chemiker als höchst zulässige Grenze festgesetzt ist. Durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung erfolgt die quantitative Bestimmung. *Hf.*

Marouby. Sur un nouveau procédé de rechercher des substances étrangères et principalement des matières colorantes dans les vins<sup>1)</sup>. — Marouby tränkt Filtrirpapier mit bestimmten Reagentien. Bringt man einen Tropfen des zu untersuchenden Weins auf das Papier, so kann man durch die Färbung eine innere Zone, einen Hof um dieselbe und eine äussere Zone unterscheiden. Die Färbung der inneren Zone und des Hofes ist durch fremde Farbstoffe bedingt. Papier wurde imprägnirt mit Bleiacetat und Aetzkali zum Nachweis von Runkelrübe, Cochenille, Heidelbeere, Fuchsin, mit Soda und Alaun, um Cochenille und Safranin nachzuweisen etc. *Vt.*

L. Aubry. Ein Beitrag zur Colorimetrie des Bieres und der Würze<sup>2)</sup>. — Im Handel kommen Biercouleurpulver vor, die aus einem Gemisch von rothen, blauen, grünen und gelben Azo- und Anilinfarbstoffen bestehen sollen und vermuthlich identisch oder ähnlich sind mit dem von P. Röser untersuchten Branntweinfarbstoff, der aus Naphtolgelb S, Ponceau R, 3 R und G, sowie Alkaliblau R und 6 B gemischt sein soll. Diese Biercouleurpulver lösen sich in Wasser mit brauner Farbe und lassen sich leicht nachweisen. Wird eine damit gefärbte Würze mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv rosa, eine Färbung, die auch bei dunklen Bieren noch deutlich wahrgenommen werden kann. Verfasser hält eine derartige künstliche Färbung des Bieres für verwerflich und weist darauf hin, daß in Ländern mit Biersurrogatverbot die Verwendung solcher Biercouleurpulver straffällig ist. Diese Biercouleurpulver lassen sich jedoch andererseits vortheilhaft zur Colorimetrie des Bieres verwenden. Man löst zunächst 1 g des Pulvers in 20 proc. Alkohol und stellt die Farbentiefe mit dem Lintner'schen Verdünnungscolorimeter (Normallösung I) ein. Da der Farbstoff jedoch in dieser Verdünnung einen gelblichen Ton zeigt, so verfärbt man besser so, daß man die Farbe eines nicht zu dunkeln Bieres (Lintner's Farbe 3 bis 4) mittelst des Lintner'schen Colorimeters genau ermittelt, hierauf 100 ccm dieses Bieres in das eine Glas des Colorimeters bringt, in das andere Glas 100 ccm des 20 proc. Alkohols und aus der Bürette so lange von 1:1000 ver-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 9, 13. — <sup>2)</sup> Zeitschr. ges. Brauw. 16, 275—276; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 698.

dünnte Farblösung zugiebt, bis beide Flüssigkeiten gleich tief gefärbt sind. Durch Rechnung kann hieraus leicht jeder beliebige Farbgrad gefunden und dann dargestellt werden. Die Farbe giebt man zweckmäßig unter Zugrundelegung des Lintner'schen Colorimeters an. *Tr.*

Sinibaldi. Die Conservirung der Weine mit Sulfo- $\beta$ -naphtol<sup>1)</sup>. — Unter dem Namen Abrastol oder Asaprol kommt das Calciumsalz der Naphtolschwefelsäure,  $C_{10}H_7OSO_3H$ , in den Handel. Es dient vorwiegend als Zusatz für die schwereren, südlichen Weine, um dieselben vor dem Sauerwerden zu schützen. Eine 10proc. Abrastollösung giebt folgende Reactionen. Eisenchlorid: Graublau, bleibende Färbung, beim Erhitzen grün werdend. Salicylsaures Natron: Rothviolette Färbung. Phenol: Schwarzviolette Färbung. Salpetersäure: Gelbe Färbung, bei Ueberschuß Fällung. Stickstofftrioxyd: Rothbraune Färbung. Chromtrioxyd: Braunen Niederschlag. Chlorkalk: Gelbe Färbung, durch Ammoniak grün. Bleiacetat: Blauer Niederschlag, in Säuren löslich. Beim Erhitzen mit Säuren entsteht  $\beta$ -Naphtol. Auf Diazoverbindungen wirkt Abrastol nicht ein. Zum Nachweis neutralisirt man 25 ccm Wein mit Ammoniak in geringem Ueberschuß, schüttelt mit Amylalkohol und saugt denselben ab. Durch Kochen wird Ammoniak vertrieben und dann 1 ccm Eisenchlorid zugefügt. Enthält der betreffende Wein nur eine sehr geringe Quantität Abrastol, so dampft man ihn erst zur Trockne und nimmt dann mit Amylalkohol auf. Ob ein Zusatz von Abrastol statthaft oder unstatthaft ist, ist noch nicht entschieden worden. *Mt.*

Sanglé-Ferrière. Recherche de l'abrastol dans les vins<sup>2)</sup>. — Verfasser erhitzt zum Nachweis des Abrastols 200 ccm Wein und 8 ccm Salzsäure drei Stunden auf dem Wasserbad, schüttelt die erkaltete Flüssigkeit mit ca. 50 ccm Benzin, wäscht und verdunstet bei niedriger Temperatur. Der Rückstand wird mit 10 ccm Chloroform aufgenommen, Aetzkalk in kleinen Stückchen zugegeben und ein bis zwei Minuten zum Sieden erwärmt. Bei Anwesenheit von Abrastol färbt sich die Lösung nach einander blau, grün und zuletzt gelb. *Mt.*

Munsche. Die scheinbare Salicylsäurereaction des isomaltosereichen Malzauszuges der Caramel- und gewöhnlichen Farbmälze<sup>3)</sup>. — Wenn Auszüge von Caramelmalz oder Farbmalz mit Aether ausgeschüttelt werden, so färbt sich dieser mit Eisen-

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 1108; Monit. scientif. 7, 842—844. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 117, 796—797. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 500—501, nach Wochenschr. f. Brauerei 10, 736.

chlorid violett, obwohl keine Salicylsäure zugesetzt wurde. Es scheint, daß sich bei höheren Darrtemperaturen phenolartige Producte der trockenen Destillation bilden. Auch mit solchen Farbmälzen bereitetes Bier giebt die scheinbare Salicylsäurereaction, worauf bei der Bieruntersuchung Rücksicht zu nehmen ist. *O. H.*

*F. Gantter.* Ueber die Brauchbarkeit der Fluoresceinreaction zum Nachweis von Saccharin im Bier<sup>1)</sup>. — Börnstein empfahl als empfindliche Reaction auf Saccharin die Bildung von Fluorescein beim Erhitzen von Saccharin mit concentrirter Schwefelsäure und Resorcin (*Zeitschr. anal. Chem.* 27, 167). *Gantter* prüfte diese Methode in Bezug auf Anwendbarkeit für den Nachweis des Saccharins im Bier und fand, daß schon die Harze des Extracts allein im Stande sind, eine starke Fluorescenz hervorzurufen. Er verwirft deshalb diese Methode und will das Saccharin im Extract nur durch den süßen Geschmack nachgewiesen wissen. *Vt.*

*Eduard Späth.* Ueber den Nachweis des Saccharins im Bier<sup>2)</sup>. — Man versetzt 500 ccm Bier mit Krystallen von Kupfernitrat, dampft zum Syrup ein, giebt Sand und wenig Phosphorsäure dazu, extrahirt bei Wasserbadwärme mit Aether und Petroläther und nimmt den Rückstand nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit Sodalösung auf. Man kann so an dem süßen Geschmack noch 0,001 Proc. Saccharin erkennen. Quantitativ bestimmt man das Saccharin aus der Schwefelsäure, die beim Schmelzen des Aether-Petroläther-Auszuges mit Soda und Salpeter entsteht. *Vt.*

*L. van Itallie.* Untersuchung von Kirschlorbeerwasser<sup>3)</sup>. — Man kann verfälschtes von natürlichem Kirschlorbeerwasser am einfachsten unterscheiden durch das Verhältniß, in dem freie und gebundene Blausäure und freie Blausäure und Benzaldehyd zu einander stehen. Ersteres Verhältniß beträgt bei unverfälschtem Product zwischen 1:3 und 1:11, im Durchschnitt 1:5, bei verfälschtem nur 1:1,5. Das Verhältniß zwischen freier Blausäure und Benzaldehyd beträgt bei unverfälschtem Product 1:12 bis 1:57, bei verfälschtem 1:7. Ein Wasser, bei dem das Verhältniß zwischen freier und gebundener Blausäure 1:1,45 ausmacht, ist nach Ansicht des Verfassers zu verwerfen. *Tr.*

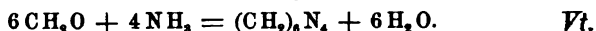
*P. A. Vos und M. F. de Jong jr.* Beiträge zur Untersuchung des Kirschlorbeerwassers<sup>4)</sup>. — Mittelst Waschflaschen

<sup>1)</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 32, 309. — <sup>2)</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* 1893, S. 579. — <sup>3)</sup> *Nederl. Tijdschr. Pharm.* 5, 99—102; *Ref. a. Chem. Centr.* 64, I, 988. — <sup>4)</sup> *Nederl. Tijdschr. Pharm.* 5, 353—355; *Ref. a. Chem. Centr.* 65, I, 224.

halten Verfasser die bei der Destillation von Kirschchlorbeerwasser anfangs entweichende Salzsäure zurück. Sie fügen dann das Waschwasser zum Destillat und schütteln kräftig, bis alles Oel gelöst. Das so gewonnene Product zeigt zwischen freier und gebundener Blausäure ein Verhältniß von 1:6,3 bis 1:6,9. Dies Verhältniß entspricht den Anforderungen, die an ein gutes Kirschwasser gestellt werden. *Tr.*

**Aldehyde, Aceton.** — A. Trillat. Analyse qualitative et quantitative de la formaldehyde<sup>1)</sup>. — Zum qualitativen Nachweis wird der Formaldehyd entweder durch wässrige Anilinlösung in Anhydroformaldehydanilin übergeführt oder man condensirt ihn mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , das mit Bleisuperoxyd und Essigsäure oxydirt, gefärbt wird. Zur quantitativen Bestimmung wägt man den Aldehyd als Anhydroformaldehydanilin oder man benutzt die Verbindung, die Formaldehyd mit Ammoniak giebt. Verfasser theilt die ersten Resultate seiner Versuche mit, die Verbindung  $\text{NH}:\text{CH}_2$  zu erhalten. Er ist der Ansicht, daß sich letztere bilden muß, wenn man eine alkoholische Lösung von Trioxymethylen zu einer im Ueberschuß vorhandenen ätherischen Ammoniaklösung giebt. Diese Verbindung würde das erste Glied der Reihe  $\text{RN}:\text{CH}_2$  sein. Dieselbe würde Aufschluß geben können über die Constitution des Hexamethylenetetramins, dem der Verfasser nach der Dampfdichtebestimmung die halbirte Formel  $\text{CH}_2:\begin{smallmatrix} \text{N}:\text{CH}_2 \\ \text{N}:\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  ertheilt. *Bru.*

A. Trillat. Analyse qualitative et quantitative de la formaldehyde<sup>2)</sup>. — Verfasser stellt aus Formaldehyd und Dimethylanilin das Tetramethyldiamidodiphenylmethan her, das mit Bleisuperoxyd und Essigsäure oxydirt eine intensiv blaue Färbung giebt. Zur quantitativen Bestimmung ermittelt man die Menge Ammoniak, die nöthig ist, um den Aldehyd in Hexamethylenamin überzuführen nach der Gleichung:



Ed. Hirschsohn. Zur Prüfung des Chloralhydrates<sup>3)</sup>. — Im Chloralhydrat läßt sich Chloralalkoholat noch in einer Menge von 1 Proc. nachweisen. Zur Prüfung des Chloralhydrates übergießt man 1 g mit 1 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,38; es darf weder bei Zimmertemperatur, noch beim Erwärmen inner-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 9, 294. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 305. — <sup>3)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 817.

halb zehn Minuten eine gelbe Färbung, noch Entwicklung von gelben Dämpfen auftreten. *Vt.*

Robineau et G. Bollin. Dosage volumetrique de l'acétone<sup>1)</sup>. — Verfasser setzten Aceton in Jodoform um in einer Lösung von Jodkalium und Natronlauge durch eine titrirte Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Zur Erkennung der Endreaction dient eine Tüpfelprobe mit Stärkelösung. *Vt.*

**Aliphatische Säuren.** — Max Wechsler. Ueber die Trennung von flüchtigen fetten Säuren<sup>2)</sup>. — Max Wechsler giebt eine Reihe von Beispielen für die Regel von Lieben, dafs bei partieller Neutralisation die niedersten Säuren zuerst gebunden werden, während die höheren abdestillirt werden können. Eine Ausnahme macht die Combination Isovaleriansäure-Buttersäure. *Vt.*

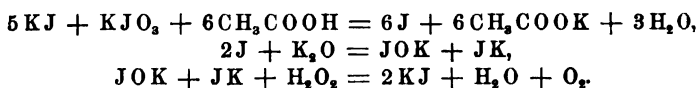
A. H. Allen u. C. G. Moor. Essig<sup>3)</sup>. — In der Abhandlung wird von den Verfassern die Frage discutirt, welche Darstellungsweise einer Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit berechtigen soll, derselben den Namen Essig (vinegar) zu geben, im Gegensatz zu den Handelssorten von verdünnter Essigsäure, die nicht aus Malz oder Getreide dargestellt sind. An einer grossen Anzahl von aus verschiedenen Materialien gewonnenen Essigsorten wurden, um Normen zu ermitteln, nach denen man einen Schluss auf die Herstellungsweise ziehen kann, folgende Bestimmungen ausgeführt: „Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Gesamtsäure, des Rückstandes, der Asche, der Alkalität der Asche, der Phosphorsäure, von Stickstoff, von Schwefelsäure, von fremden Metallen, sowie qualitative Prüfung auf Furfurol, Alkohol, Aldehyd, Essigäther etc.“ (Die Resultate dieser Untersuchungen werden noch nicht mitgetheilt.) Die Alkalität der Asche ist direct schlecht zu bestimmen, da die Asche nur bei den höchsten Temperaturen weifs wird und dann leicht Salze sich verflüchtigen. Es ist deshalb besser, mit Schwefelsäure zu veraschen und den Gehalt der Asche an Kaliumoxyd mit Platinchlorid zu ermitteln. Die freie Essigsäure wird durch Titration mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indicator bestimmt, dann wird die neutralisirte Flüssigkeit destillirt und im Destillat der Alkohol durch die Jodoformprobe ermittelt, der Aldehyd mittelst fuchsin-schweflicher Säure, der Essigäther durch Berthelot's Methode oder nach Köttstorfer. Anwesenheit von Furfurol ist kein

<sup>1)</sup> Monit. scientif. 7, 272. — <sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 14, 462. — <sup>3)</sup> Analyst 18, 240—246; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 1010.



sicherer Nachweis für Holzeßig, weil Karamel bei der Destillation mit Wasser ein Product liefert, das mit essigsäurem Anilin eine starke Furfurolreaction giebt. Glycerin, das zum Nachweis einer vor der Essiggährung stattgehabten alkoholischen Gährung dienen könnte, ist neben Essigsäure schwer zu bestimmen. Analoge Versuche, dasselbe durch den Nachweis der Bernsteinsäure zu ermöglichen, sind noch nicht abgeschlossen. Um den Einfluß der Verdünnung bei der Angabe der Resultate zu vermeiden, haben Verfasser nach dem Vorschlage von Helmer die Resultate auf die ursprüngliche feste Substanz berechnet, die zur Darstellung der Essigsäure nöthig gewesen wäre, wenn dieselbe ausschliesslich durch den Gährungsproceß gebildet wäre. *Tr.*

L. Vanino. Zur Säurebestimmung in Essig<sup>1)</sup>. — Die Essigsäurebestimmung mittelst Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd ist neuerdings von Kux erprobt worden. Sie verläuft folgendermaßen:



Verfasser empfiehlt diese Methode und theilt mit, daß er sich statt des von Kux benutzten Azotometers mit Vortheil des von ihm zur Bestimmung des Chlorkalkes gebrauchten Apparates bediente, welcher viel leichter zu handhaben ist und bedeutend billiger zu stehen kommt. Zur Säurebestimmung werden 10 g Essig mit einer Lösung von 4 g Jodkalium und 0,8 g jodsauren Kaliums gemischt und in ein Präparatenglas gebracht, in welches ein kleiner Glaszylinder eingeschmolzen ist, der zur Aufnahme des Wasserstoffsuperoxyds dient. Nach zwei Stunden verbindet man das Gefäß mit dem Apparat und schüttelt tüchtig durch, um beide Lösungen so schnell als möglich zu vermischen. Der entwickelte Sauerstoff drängt ein gleiches Volumen Wasser aus der Ausflusßröhre in das graduirte Meßgefäß. Nach fünf Minuten liest man die Wassermenge im Cylinder ab und berechnet nach der Kux'schen Tabelle. *Mt.*

E. Silva. Ricerche sulla composizione degli aceti naturali di vino<sup>2)</sup>. — Zur Unterscheidung des *natürlichen Weinessigs* vom künstlichen sind heranzuziehen: Extract- und Aschengehalt und Acidität der fixen Säuren, ferner ist wichtig das Verhältniß der Essigsäure zum Extract und des Glycerins zum virtuellen Alkohol.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 676—677. — <sup>2)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 25, 89—100.

Unter letzterem wird verstanden der wirklich vorhandene Alkohol mehr dem aus der Essigsäure berechneten Alkohol. Das erste Verhältniß darf 3 nicht übersteigen, das zweite schwankt im natürlichen Weinessig zwischen 7 und 11 Gewichtsthln. Glycerin auf 100 Gewichtsthle. Alkohol. *Ld.*

G. Griggi. Rosanilinchlorhydrat als Reagens zur Erkennung von Mineralsäuren im Essig<sup>1)</sup>. — Nach G. Griggi prüft man Essig auf Mineralsäuren in folgender Weise: Man bringt 1 ccm Essig in eine Schale und setzt einen Tropfen Fuchsinlösung (25 g in 100 ccm 90 proc. Alkohol) zu. Die rothviolette Farbe des Fuchsin wird durch reinen Essig nicht verändert, sind hingegen Mineralsäuren zugegen, so schlägt sie in Schmutziggelb um. *Vt.*

A. Campbell Stark. Notiz über den Nachweis von Weinsäure in Citronensäure<sup>2)</sup>. — Die zu diesem Zwecke von L. Crismer vorgeschlagene Methode zeigt die Uebelstände, daß die blaue Farbe oft schon unmittelbar nach Zufügen der Molybdänlösung eintritt, und daß reine Citronensäure beim Erhitzen mit den zur Reaction dienenden Reagentien zuweilen auch eine blaue Farbe zeigt. Um sichere Resultate zu erzielen, hat Verfasser diese Methode in folgender Weise modificirt. Fügt man zu 1 g der Säure 1 ccm 10 proc. Lösung von Ammoniummolybdat und entsteht hierbei eine blaue Färbung, so erwärme man, bis die Lösung farblos ist. Nun giebt man 5 ccm 25 proc. Wasserstoffsperoxyds hinzu, wodurch eine intensive Gelbfärbung entsteht. Erwärmt man jetzt fünf Minuten die Mischung auf dem Wasserbade, so tritt bei Anwesenheit von Weinsäure die charakteristische Färbung ein. Man überzeuge sich durch einen Controlversuch mit reiner Citronensäure, daß bei dieser die Gelbfärbung unverändert bleibt. Es gelang dem Verfasser, auf diese Weise noch 1 Proc. Weinsäure nachzuweisen. *Tr.*

M. Bucket. Zur Prüfung von Weinsäure und Citronensäure auf metallisches Blei und Bleiverbindungen<sup>3)</sup>. — 200 g der Säure löst man in 600 ccm Wasser und setzt Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu. Man decantirt nach 24 Stunden, bringt den Niederschlag auf ein Filter und löst ihn in Salpetersäure. Dann fällt man mit Schwefelsäure und Alkohol das Blei aus. *Vt.*

O. Schobert. Zur Prüfung der Citronensäure<sup>4)</sup>. — Schobert empfiehlt folgende Prüfung der Citronensäure auf Blei. Eine

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 276. — <sup>2)</sup> Pharm. J. and Transact. 52, 757—758. — <sup>3)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 465. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, I, 798; Ref.: Pharm. Zeitg. 38, 165—166.

10 proc. wässrige Lösung der Säure wird mit Natriumcarbonat bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft und mit Schwefelwasserstoff geprüft. In Bezug auf Schädlichkeit der Citronensäure hält aber Verfasser die Probe der Pharm. Germ. III für vollkommen ausreichend.

Vt.

**Fette.** — Ernest Milliau. Die Methoden der Prüfung von Fetten und Oelen<sup>1)</sup>. — Verfasser empfiehlt in einem zur Prüfung vorliegenden, verdächtig erscheinenden Oele erst die Verunreinigungen zu entfernen, ehe man die für das betreffende Oel charakteristischen Proben anstellt. Als Reinigung schlägt er vor Waschen mit heissem Wasser oder mit Alkohol, zuweilen mit wenig Natronlauge und Aussalzen der Emulsion durch Kochsalz. Wäscht man mit Alkohol, so muß dieser durch Erwärmung vollständig aus dem Oele entfernt werden. Gewisse Fettsäuren geben z. B. bei Baumwollsamens- und Sesamöl lebhaftere Reactionen, wenn sie eben aus den Salzen abgeschieden sind, als nach dem Schmelzen und der Entwässerung. Die Ausführung folgender Operationen (Bestimmung vom specifischen Gewicht, Einwirkung nitroser Dämpfe, Temperaturerhöhung bei der Verseifung durch Schwefelsäure, Jodzahl, Erstarrungspunkt, Schmelzpunkt der Fettsäuren, Erstarrungspunkt der Fettsäuren, Sättigungszahl, Löslichkeit in absolutem Alkohol) wird vom Verfasser beschrieben. Beim Olivenöl wird die Anwesenheit von Erdnußöl durch Isolirung der Arachinsäure (Schmelzp. 75°) erkannt. Die Anwesenheit von Sesamöl läßt sich durch Behandlung der Fettsäuren mit Zucker und Salzsäure nachweisen (die Fettsäuren des Sesamöles geben eine rothe Färbung). Zum Nachweis von Baumwollsamensöl dient die Reduction von Silbernitrat durch die Fettsäuren des Baumwollsamensöles. Um Ricinusöl im Sesamöl zu erkennen, schüttelt man mit einem bestimmten Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, reines Sesamöl schwärzt sich sofort, bei Anwesenheit von Ricinusöl bleibt die Mischung trübe gelb. In anderen Oelen läßt sich das Ricinusöl durch seine Unlöslichkeit in Petroläther erkennen. Um im Kokosnuß- und Palmkernöl fremde Beimengungen zu entdecken, benutzt man die Löslichkeit in absolutem Alkohol, die durch fremde Stoffe vermindert wird. Auf diese Weise kann man auch die Reinheit von Oelkuchen feststellen. Das aus dem Sudan stammende Caritéöl bildet mit Natron eine sehr harte Seife und die Fettsäuren zeigen

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 153—172; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 497—498.

den Erstarrungspunkt 52,5°. Auch die Untersuchung von thierischen Fetten, wie Butter, Talg, Schweinefett, Fischöl, sowie von Harzen, Harzölen und Olein wird vom Verfasser besprochen. *Tr.*

J. Lewkowitsch. Contribution to the analysis of fats<sup>1)</sup>. — Verfasser prüfte die verschiedenen Modificationen der Methoden von Gladding und Twitchell. *Vt.*

De Negri and Fabris. Vegetable oils<sup>2)</sup>. — Folgende vegetabilische Oele wurden in Bezug auf ihr spezifisches Gewicht, ihren Erstarrungspunkt, den Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, auf die Jodzahl und Verseifungszahl, sowie auf ihr Verhalten gegen die Reagentien von Heydenreich, Brullé, Hauchecorne, Becchi, Milliau und Baudouin untersucht: *Pistazienöl, Wallnufsöl, Hanföl, Oel von Jatropha Curcas, Sojabohnenöl, Caffeebeerenöl, Lorbeeröl.* *Ld.*

De Negri and Fabris. Linseed Oil, Oil of Pine, Oil of Grape-Seed, Butter of Cacao, Oil of Maize, Oil of Poppy-Seed, Butter of Cocoa-Nut<sup>3)</sup>. — Vom *Leinsamenöl*, vom *Oel der Samen von Pinus silvestris*, vom *Traubenkernöl*, von der *Cacaobutter*, vom *Maisöl*, vom *Mohnöl* und vom *Cocosnufsöl* wurden bestimmt: das spezifische Gewicht, der Schmelzpunkt, der Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, die Jodzahl und die Verseifungszahl; ferner wurde das Verhalten gegen Heydenreich's, Hauchecorne's und Brullé's Reagens geprüft. *Ld.*

Herm. Greff. Neuer Druckballon für den Soxhlet'schen Fettbestimmungsapparat<sup>4)</sup>. — Die Schüttelflasche wird mit einem langen, conischen Gummistopfen verschlossen, der in Folge seiner langen, conischen Form auf alle Flaschen paßt. Derselbe ist weit durchbohrt, so daß das durch diese Bohrung hindurchgehende Steigrohr die Wände der Durchbohrung nicht berührt. Einige Centimeter oberhalb dieses Korkes umschließt das Steigrohr ein festsitzender zweiter Gummistopfen. Beide Gummistopfen bilden den oberen und unteren Verschluss einer durchbohrten Patentgummikugel. Legt man Zeigefinger und Mittelfinger auf den oberen Gummistopfen, so kann man das Steigrohr beliebig weit in die Aetherfettlösung eintauchen. Durch diesen Druck auf die Gummikugel steigt der Aether zugleich in das Aräometerrohr. Es wird kein Luftstrom über die Fettlösung geblasen und dieselbe wird nicht trübe. *Tr.*

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 503. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 453—454. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 606—607. — <sup>4)</sup> Milchzeit. 22, 327; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 335.

L. Gebek. Ueber Fettextractionen<sup>1)</sup>. — L. Gebek schlägt vor, die Extractionen von Fett in der ungetrockneten Substanz vorzunehmen, da nach dem Trocknen mit dem Fett auch Harze und Wachs in den Aether gehen. Zu diesem Zweck filtrirt er die ätherische feuchte Lösung durch spanische Erde, die vorher durch verdünnte Schwefelsäure vom Calciumcarbonat befreit wurde. Vt.

L. Gebek. Ueber Fettextractionen<sup>2)</sup>. — Verfasser setzt den Futtermitteln (er bedient sich zu seinen Versuchen des Baumwollsaatmehles) verschiedene Zusätze, wie Gyps, Knochenkohle oder sog. spanische Erde bei ihrer Extraction mit Aether zu und gewinnt so einen reineren Extract als ohne Anwendung dieser Zusätze. Vt.

Wibel. Ueber den Finkener'schen Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fette und Fettsäuren<sup>3)</sup>. — Der Finkener'sche Apparat ist für die Benutzung der Zollbehörden construiert. Er besteht aus einem 50 ccm-Kolben von bestimmter Form und einem sehr empfindlichen Thermometer. Beobachtet wird die Temperatur alle 2 Minuten. In diesem Apparat tritt nach 16 Minuten eine Temperaturconstanz von 4 Minuten ein, dann steigt die Temperatur und bleibt nach 30 Minuten 8 Minuten constant. Die Oberzollbehörde betrachtet diese letztere Constanz von 8 Minuten als Erstarrungspunkt. Vt.

W. Fahrion. Beiträge zur Analyse der flüssigen Fette<sup>4)</sup>. — Die Fette mit hoher Jodzahl erleiden bei längerem Stehen gewisse Veränderungen, die hauptsächlich auf Polymerisation und Oxydation zurückzuführen sind. Das gilt, wie der Verfasser früher gezeigt hat, besonders für Leinöl, Ricinusöl und Thran. Ein luftdicht verschlossener Thran ergab bei der Analyse zu verschiedenen Zeiten folgende Zahlen:

	Dichte	Jodzahl	Säurezahl	Oxy- fettsäuren
Ursprünglicher Thran	0,933 Proc.	193,2 Proc.	20,6 Proc.	0,6 Proc.
Nach ½ jährl. Stehen .	0,936 „	179,7 „	25,3 „	1,1 „
Nach 1 jährl. Stehen .	0,943 „	163,6 „	31,7 „	4,8 „

Zwar wird durch die Verseifung die Polymerisation wieder aufgehoben. Aber bei der Abscheidung der Säuren aus der Seifenlösung tritt die Oxydation und Polymerisation, zum Theil unter

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 253. — <sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. 43, 193.  
— <sup>3)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 501. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 17, 434—436.

Wasseraustritt in verstärktem Mafse wieder ein, so dafs man annehmen kann, dafs die ungesättigten Fettsäuren nur in alkalischer Lösung als solche existiren. Versuche mit den Oelsäuren aus Ricinusöl und aus Thranen ergaben, dafs die Unsicherheit bei der Bestimmung der Verseifungszahl hauptsächlich auf eine theilweise Oxydation zurückzuführen ist. Auch die Bestimmung der Jodzahl in neutraler Lösung wird durch die Nebenreactionen unsicher. Die Bestimmung der nicht flüchtigen Fettsäuren nach der ursprünglichen Hehner'schen Methode ist nicht zu empfehlen, weil bei der längeren Erwärmung der Fettsäuren auf 100° einerseits Sauerstoffaufnahme, andererseits Verflüchtigung von Oxydationsproducten und von abgespaltenem Wasser eintritt. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, verfährt man wie folgt: 3 g Oel werden mit 80 proc. alkoholischer Natronlauge verseift, die Seife wird nach dem Verjagen des Alkohols in heifsem Wasser gelöst und die Lösung in einen Scheidetrichter gespült. Nach dem Erkalten wird sie durch Salzsäure zersetzt und mit 100 ccm Petroläther geschüttelt. Man läfst längere Zeit stehen, dann zieht man die untere wässrige Lösung ab, mischt die im Trichter zurückgebliebenen Oxyfettsäuren mit Petroläther und sammelt die gesamte Petrolätherlösung in einer gewogenen Platinschale, erhitzt im Wasserbade zur Verflüchtigung des Petroläthers und wägt die Fettsäuren. Die Oxyfettsäuren, die im Scheidetrichter zurückgeblieben, löst man in warmem Alkohol, giefst die Lösung in eine Platinschale und wägt nach dem Verjagen des Alkohols. *Bd.*

A. Lidow. Ueber die Elaidinreaction<sup>1)</sup>. — Die nicht trocknenden Oele liefern mit salpetriger Säure harte Massen, festes *Elaidin*; die trocknenden Oele bleiben bei dieser Einwirkung scheinbar unverändert, thatsächlich werden sie aber verändert. Das specifische Gewicht wird gröfser, ebenso die Viscosität und die Verseifungszahl, Hehner'sche Zahl und Jodzahl werden kleiner. Sämmtliche Oele enthalten nach der Behandlung 1 bis 2,5 Proc. Stickstoff, wahrscheinlich addirt sich die salpetrige Säure an die ungesättigten Fettsäuren; durch Reductionsmittel werden die stickstoffhaltigen Säuren reducirt, dabei entstehen je nach dem Reductionsmittel verschiedene Producte. Die reducirten Säuren enthalten noch Stickstoff vermuthlich in Form der Amidogruppe. *Ld.*

Hermann Greff. Einige neue Hilfsapparate für die Fettbestimmungen nach der Thörner'schen Methode<sup>2)</sup>. — Verfasser

<sup>1)</sup> Ber. 26, Ref. 97. — <sup>2)</sup> Milchzeit. 22, 609—610; Ref. a. Chem. Centr. 65, I, 117—118.

hat bei dem Thörner'schen Apparate, um eine genaue Ablesung zu ermöglichen, die Ablesevorrichtung verändert. Das Messröhrchen kann in dem mit Filz gefütterten Blechcylinder bewegt werden, letzterer ist von einem anderen Cylinder und dieser wieder von einem dritten umgeben, so daß Dampf, den man durch ein oben trichterförmig erweitertes Rohr einleitet, den zweiten und dritten Cylinder durchstreichen muß. Vorn am Apparate ist eine Lupe und vor derselben eine Blende mit kleiner Oeffnung angebracht. Dicht vor dem Messröhrchen befindet sich noch ein Schirm mit einer ebenso kleinen Oeffnung, beide Löcher liegen in einer Horizontalen. Die Scala wird durch eine Lampe beleuchtet. Das Röhrchen setzt man nun so ein, daß der untere Punkt des oberen Meniscus in der durch das Auge gelegten Horizontalen sich befindet, dann bringt man den unteren Meniscus in die Horizontale. Man liest zweimal ab, einmal von oben nach unten, das zweite Mal umgekehrt, und nimmt von beiden das Mittel. Bei mit Wasser verdünnter Sahne empfiehlt es sich, um die Fettschicht von der darunter stehenden Flüssigkeit besser unterscheiden zu können, einige Tropfen Lackmuslösung hinzuzufügen. *Tr.*

P. Schatzmann und H. Kreis. Ueber die Verseifung von Fetten mit concentrirter Schwefelsäure<sup>1)</sup>. — Andere Chemiker haben nach der Methode der Verfasser immer eine zu hohe Reichert-Meißl'sche Zahl erhalten. Verfasser haben nun ihre Versuche wiederholt und haben bei Anwendung einer 91,53 proc. Schwefelsäure richtige Zahlen erhalten. *Vt.*

A. Prager und J. Stern. Ueber die Verseifung von Fetten mit concentrirter Schwefelsäure nach Kreis und deren Modificationen<sup>2)</sup>. — Verfasser haben die Versuche von Kreis unter genauester Befolgung seiner Vorschrift unter Anwendung von Schwefelsäure (91,53 Proc.  $H_2SO_4$ ) wiederholt und haben bessere Ergebnisse erzielt als früher. Werden Gemische von Butter und Margarine angewandt, so erhöhen sich die Zahlen im Vergleich zu den Reichert-Meißl'schen um so mehr, je größer der Gehalt des Gemisches an Margarine ist, während sie bei reiner Butter den Reichert-Meißl'schen Zahlen nahezu gleichkommen. Bei einem Gehalt von 10 Proc. Margarine giebt die Reichert-Meißl'sche Zahl keinen Aufschluß, während sich die Kreis'sche Zahl um ein Merkliches erhöht gegenüber der Reichert-Meißl'schen Zahl. Verfasser meinen, daß eine Bestimmung dieser beiden Zahlen in zweifelhaften Fällen einen unschätzbaren

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 544. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 880.

Anhaltspunkt liefern kann und belegen dies durch Analysen. Die von Pinette empfohlene Methode lieferte meist den Verfassern zu niedrige Werthe. *Tr.*

A. Smetham. Ueber schnelle Verseifung für analytische Zwecke<sup>1)</sup>. — A. Smetham empfiehlt, dem Fett Aether hinzuzusetzen (auf 3 g Fett 20 ccm) und mit (30 ccm) alkoholischer Kalilauge zu verseifen. *Vt.*

Ch. E. Cassal. Die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren<sup>2)</sup>. — Verfasser schlägt vor, die Abscheidung der unlöslichen Fettsäuren aus der Seife in einem kugelförmigen Scheidetrichter vorzunehmen, der vom Wasserbade erwärmt werden kann. *Vt.*

Nathaniel J. Lane. Muter's Methode zur Analyse von Fetten und Oelen<sup>3)</sup>. — Um die Filtration des unlöslichen Bleistearats nach der genannten Methode zu erleichtern, werden die Bleiseifen in einem Erlenmeyer'schen Kolben gefällt und der Kolben unter beständigem Umschwenken gekühlt. Der Niederschlag haftet dann an den Wänden des Gefäßes und läßt sich leichter durch Decantation auswaschen. Man kocht dann mit Aether am Rückflusskühler und läßt abkühlen, weil das Bleistearat in heißem Aether löslich ist und sich erst beim Abkühlen ausscheidet. Durch das Kochen gehen die unlöslichen Bleisalze in ein Pulver über, das sich dann leicht filtriren und auswaschen läßt. *Tr.*

Otto Hehner. Ueber die Trennung der Oelsäure von Stearin- und Palmitinsäure<sup>4)</sup> durch Behandlung der Bleisalze mit Aether macht Otto Hehner einige Mittheilungen. Er zerlegte die Bleisalze und bestimmte die Jodzahl der in Aether löslichen und unlöslichen Fettsäuren. Eine quantitative Trennung ist jedoch nach Angabe des Verfassers auf diese Weise nicht erreichbar. *Vt.*

F. Gantter. Eine neue Methode zur Bestimmung der Jodzahl in Fetten und Oelen<sup>5)</sup>. — Versuche über die Bedingungen, unter welchen die Fette aus einer Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff Jod absorbiren, ergaben, daß die Menge des absorbirten Jods von der Dauer der Einwirkung, der Temperatur und von dem Verhältniß zwischen Jod und Fett abhängt. Die Einwirkung verläuft am schnellsten, wenn auf 1 Gewichtthl. Fett die vier- bis fünffache Gewichtsmenge Jod angewendet wird, und zwar ist die Absorption dann nach 50 bis 60 Stunden vollendet. Die

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 599; Analyst 18, 191—193. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 446; Analyst 18, 44—45. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 110—113; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 395—396. — <sup>4)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 360. — <sup>5)</sup> Dasselbst, S. 181—184.



Absorption ist stets bei mittlerer Zimmertemperatur vorzunehmen, da bei niedriger Temperatur die Jodzahl höher, bei höherer Temperatur dagegen niedriger gefunden wird. Die Normaljodlösung wird durch Lösen von 10 g Jod in 1000 ccm Tetrachlorkohlenstoff hergestellt, die Normalthiosulfatlösung durch Lösen von 19,528 g Natriumthiosulfat in 1000 ccm Wasser. Zur Ausführung der Absorption werden 100 bzw. 200 mg Fett oder Oel in ein sehr gut schließendes Stöpselglas eingewogen, mit 50 ccm Jodlösung bis zur vollständigen Lösung geschüttelt, darauf wird zur Verhinderung der Verflüchtigung von Jod etwas Wasser zugegeben und dann ruhig stehen gelassen; nach Verlauf von 50 Stunden wird mit Thiosulfatlösung titirt. *Hf.*

F. Gantter. Zur Jodadditionsmethode<sup>1)</sup>. — Zur Prüfung des Einflusses von Quecksilberchlorid bei der Einwirkung von Jod auf die Fette, wie dieses bei Hübl's Jodadditionsmethode statt hat, wurde die Normaljodlösung durch Lösen des Jods in Tetrachlorkohlenstoff hergestellt. Da das Jod nicht auf dieses Lösungsmittel einwirkt, so durfte eine vollständige Titerbeständigkeit dieser Normallösung erwartet werden; ferner aber fällt so das Chloroform als Lösungsmittel der Fette fort, da die Fette direct in der Normaljodlösung gelöst werden können. Die Titerstellung erfolgt in der üblichen Weise. Die Gegenwart von Quecksilberchlorid ändert die Jodlösung nicht. Bei Versuchen mit Leinöl, bei denen der Zusatz der Jodlösung theils nach und nach, theils sofort in größerem Ueberschuß erfolgte, ergab sich, daß die Menge des absorbirten Jods verschieden ist, je nachdem mehr oder weniger Quecksilberchlorid zugesetzt ist, daß ferner die Menge des absorbirten Jods von der Größe des Jodüberschusses abhängig ist. Versuche mit Schweinefett bestätigen den Einfluß des Quecksilberchlorids. Selbst gesättigte Fettsäuren, wie Laurinsäure und Stearinsäure, können bei Gegenwart von Quecksilberchlorid Jod absorbiren, so daß anzunehmen ist, daß bei gleichzeitiger Einwirkung von Jod und Quecksilberchlorid auf die Fette nicht reine Jodaddition stattfindet, sondern daß die Einwirkung weiter geht. Hiernach ist zu schließen, daß die nach Hübl's Methode gefundenen Jodzahlen in Folge der Einwirkung des Quecksilberchlorids nicht das wahre Jodadditionsvermögen der Fette ausdrücken. *Hf.*

W. Fahrion. Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode<sup>2)</sup>. — Nachdem Verfasser schon vor einiger Zeit gezeigt hat, daß bei

<sup>1)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 178—181. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 1100.

der Einwirkung einer alkoholischen Sublimatjodlösung auf die Chloroformlösung eines Oeles neben der Addition von Jodatomen an den doppelten Bindungen der Fettsäuren noch andere nebenher stattfindende Prozesse Jod erfordern, untersuchte er jetzt, ob der Alkohol an diesen Nebenprocessen betheiligt sei. Er stellte sich aufser einer Jodsublimatlösung in Aethyl- auch eine solche in Methylalkohol her und fand, dafs die methylalkoholische Lösung lange nicht in dem Mafse schwächer wird als die äthylalkoholische. Ferner ist bei ersterer die Abnahme des Titors viel gleichmäfsiger. Indessen erhält man auch bei Anwendung von Methylalkohol zu hohe Jodzahlen. Es mufs also bei den Nebenreactionen das Oel selbst betheiligt sein. Die Dauer der Einwirkung, Licht und Temperatur spielen dabei eine wichtige Rolle. *Mt.*

E. Dieterich. Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode<sup>1)</sup>. — Alter und Temperatur haben bei der Aufbewahrung der Jodquecksilberlösung auf die Veränderlichkeit des Titors derselben so grofsen Einflufs, dafs innerhalb 24 Stunden die Jodzahl erheblich beeinflusst wird. Tageslicht beeinflusst den Titer nicht. Stimmende Zahlen erhält man, wenn man annimmt, dafs der Titer der überschüssig zugesetzten Jodlösung so abnimmt, wie der Titer der Jodlösung von Anfang bis zum Ende des Versuches. Die Jod- und Quecksilberchloridlösung wird getrennt aufbewahrt und 24 Stunden vor dem Gebrauch gemischt. *Vt.*

P. Welmans. Versuche zur Herstellung einer haltbaren Jodquecksilberchloridlösung zur Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl<sup>2)</sup>. — Man löst 25 g J und 30 g  $\text{HgCl}_2$  zu 500 ccm mit Aether und füllt mit Essigsäure zum Liter auf. Am geeignetsten zur Jodaddition von 18 stündiger Dauer ist eine Temperatur von 17 bis 20°. Anfangs- und Endtemperatur beim Versuch müssen gleich sein. *Vt.*

C. A. Neufeld. Untersuchungen über Schweinefett und den Nachweis der gebräuchlichsten Verfälschungen desselben<sup>3)</sup>. — Die verschiedenen in der Literatur befindlichen Angaben über das Jodabsorptionsvermögen des Schweinefettes zeigen beträchtliche Schwankungen, die wohl einerseits darauf zurückzuführen sein dürften, dafs die verschiedenen Autoren nicht übereinstimmend nach der ursprünglichen Hübl'schen Methode gearbeitet haben, andererseits sich auch wohl aus dem Umstande erklären, dafs häufig Fette von den verschiedensten Körpertheilen des Schweines zur Untersuchung verwendet wurden. Die Methode von Warren

<sup>1)</sup> Ref.: Chem. Centr. 64, I, 325. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 960; Pharm. Zeitg. 38, 219—221. — <sup>3)</sup> Arch. Hyg. 17, 452—462.

liefert nach Versuchen des Verfassers beispielsweise zu hohe Werthe. Man hat nun ferner bei der Prüfung des Schweinefettes auf Verfälschungen immer nur Fette berücksichtigt, die die Jodzahl erhöhen, z. B. Cottonöl, selten aber solche Fette, welche diese Zahl erniedrigen, z. B. Rindsfett (Nierenfett, Talg). Thatsächlich sind letztgenannte Fette wegen ihres niedrigen Preises bei einer Verfälschung von inländischem Fett in Betracht zu ziehen, was allerdings bis jetzt schwer zu constatiren ist. Verfasser hat eine Anzahl reiner Fette (Bauch- und Darmfett vom Schwein) geprüft. Für Bauchfett wurde die Durchschnittszahl 49,3, für Darmfett 50,3 ermittelt. Verfasser giebt aus seinen Versuchen als Minimalgrenze für die Beurtheilung des Fettes unserer einheimischen Schweine die Zahl 46, als Maximalgrenze 61 an. Bei niedrigeren Jodzahlen als 46 muß eine Beimengung von Rindsfett (Nierenfett) angenommen werden. In zweifelhaften Fällen, wenn sich die Jodzahl der oben erwähnten Maximalgrenze nähert oder dieselbe überschreitet, empfiehlt es sich, das Verhalten gegen ätherisches Silbernitrat oder gegen Phosphormolybdänsäure zu berücksichtigen, um einen Zusatz von Cottonöl zu prüfen. Verfasser hat auch die mikroskopische Untersuchung des Schweinefettes ausgeführt und kommt hierbei zu dem Schlufs, daß Verfälschungen des Schweinefettes durch Rindsfett sich auf mikroskopischem Wege nicht mit Sicherheit erkennen lassen. *Tr.*

Ed. Spaeth. Ueber Schweinefett<sup>1)</sup>. — Der Verfasser weist durch ein reiches Zahlenmaterial, welches seine sorgfältigen Untersuchungen geliefert haben, nach, daß die von E. Dietrich aufgestellte Behauptung, man könne durch die physikalischen Constanten und die Verseifungs- und Jodzahl u. s. w. mit Sicherheit nachweisen, von welchem Körpertheil Schweinefett gewonnen sei, nicht aufrecht zu erhalten ist. *v. Lb.*

Giovanni Mariani. Reducirende Wirkung ranziger Fette und des Schweineschmalzes auf Silbernitrat<sup>2)</sup>. — Nur ranzige Fette wirken auf Silbernitrat reducirend ein, nicht aber kann man, wie Brullé meint, eine Unterscheidung von Butterfett und Margarine darauf begründen, da beide, falls sie nicht ranzig sind, auf alkoholische Silberlösung nicht einwirken. *Vt.*

William Gustav Crook. Nachweis von Baumwollsaménöl in Schmalz<sup>3)</sup>. — In einen kleinen Porcellantiegel bringt man 10 g

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 133—136. — <sup>2)</sup> Ref.: Staz. sperim. agrar. ital. 29, 355—359; Chem. Centr. 64, I, 370. — <sup>3)</sup> Analyst 18, 221; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 895.

der zu untersuchenden Probe und bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglas, auf dessen concaver Seite sich eine Scheibe reinen Filtrirpapiers befindet, das mit einer 12 proc. Lösung von salpetersaurem Silber befeuchtet ist. Man bringt alsdann den Tiegel in ein Oelbad, das man langsam auf 115,6° C. erwärmt, und entfernt dann sofort den Brenner. Noch bei Anwesenheit von weniger als 1 Proc. Baumwollsaamenöl im Schmalz entsteht auf dem Silberpapier eine hellbraune bis schwarze Färbung. *Tr.*

F. Gantter. Ueber eine neue Methode zum Nachweis von Baumwollsaamenöl in Schweinefett und Olivenöl und über die annähernde Schätzung des Gehaltes an Baumwollsaamenöl im Schweinefett<sup>1)</sup>. — Verfasser empfiehlt folgende Verbesserung der Flückiger'schen Probe: 1 ccm geschmolzenes Fett oder Oel löst man in 10 ccm Petroläther, läßt einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure hineinfallen und schüttelt. Reines Schweinefett färbt sich strohgelb, erst nach und nach setzen sich rothe Tropfen ab. Cottonöl dagegen färbt sich sofort schwarz. Reines Olivenöl färbt sich bei dieser Probe nur schwach dunkel. — Um den Gehalt an Cottonöl im Schweinefett zu schätzen, kann man sich der Jodzahl bedienen. Fett mit 10 bis 20 Proc. Cottonöl hat die Jodzahl 26 bis 28, solches mit 20 bis 30 Proc. die Jodzahl 28 bis 30. Reines Schweinefett giebt keine höhere Jodzahl als 27. *Vt.*

Vincenzo Oliveri. Ricerche sulla sofisticazione dell' olio d'oliva<sup>2)</sup>. — Es wurden 106 garantirt reine *Olivenölproben* verschiedener Provenienz mit dem Oleorefractometer untersucht und von ihnen die Verseifungszahl und die Jodzahl bestimmt; in derselben Weise wurden auch zum Vergleich Cottonöl, Sesamöl, Rüböl, Arachisöl und Mohnöl untersucht. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. *Ld.*

H. Bornträger. Zur Kenntnifs einiger Fette und Oele<sup>3)</sup>. — Wird Leinöl mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so entsteht bereits in der Kälte starke Entwicklung von SO<sub>2</sub>, Thran giebt unter denselben Bedingungen wenig, Olivenöl, Olein, Lanolin und Vaseline geben keine SO<sub>2</sub>. Aehnlich ist das Verhalten dieser Oele, wenn der Mischung 1 Vol. Wasser zugegeben wird; in diesem Falle entwickelt nur Vaseline keine SO<sub>2</sub>. Eine Mischung von 5 Vol. Oel, 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Alkohol, 2 Vol. Glycerin und 6 Vol. concentrirter

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 303—308. — <sup>2)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 24, 387—397. — <sup>3)</sup> Deutsche Chemikerzeit. 8, 394; Ref. aus Chem. Centr. 65, I, 67.

Natronlauge giebt bestimmte Gerüche. Leinöl, Thran und Olein geben unter diesen Bedingungen mehr oder minder starke Obstgerüche, Olivenöl zeigt den Geruch nach Ameisensäureäther, Lanolin intensiven Rosenölgeruch. Mit concentrirter Natronlauge giebt Leinöl Pfirsichgeruch, Thran Thrangeruch, Olivenöl Rübolgeruch, Olein Geruch nach ranzigem Fett. Erhitzt man gleiche Theile Oel bezw. Fett, concentrirte Natronlauge und Alkohol, so werden Leinöl, Thran, Olivenöl, Olein und Lanolin verseift, Vaseline nicht, im letzteren Falle entsteht eine charakteristische Reaction auf Vaseline. Versetzt man Olivenöl mit dem gleichen Volumen  $\text{SO}_2$ , so entsteht beim nachherigen Neutralisiren eine grasgrüne Farbe, die bei Säurezusatz wieder verschwindet. *Tr.*

Ernest Milliau. Reinheitsprüfung von Coprah- und Palmöl<sup>1)</sup>. — Das Coprah-(Cocosnufs-)öl löst sich bei 30 bis 31° in 2 Vol. absolutem Alkohol, Palmöl unter denselben Bedingungen in 4 Vol. absolutem Alkohol; zugesetzte pflanzliche oder thierische Fette machen beide Oele nahezu unlöslich in den genannten Mengen des Lösungsmittels. Zur Ausführung dieser Methode schüttelt man in einem graduirten Rohre 20 ccm Oel mit 40 ccm 90 proc. Alkohol eine Minute. Man befreit auf diese Weise das Oel von freien Fettsäuren und etwaigen Unreinheiten. Behandelt man das Oel mit 95 proc. Alkohol, so geht ein Theil des Naturalfettes in Lösung, das Oel selbst nimmt aber 15 bis 20 Proc. Alkohol auf. Von dem mit 95 proc. Alkohol gewaschenen Cocosnufsöl werden nunmehr 5 ccm im graduirten Rohre mit 10 ccm absolutem Alkohol bei 30 bis 31° behandelt. Reines Oel löst sich völlig klar; sind Arachis-, Sesam-, Baumwollsaamenöl etc. anwesend, so tritt eine Trübung ein, und das fremde Oel scheidet sich allmählich in Tröpfchen ab. Sind 20 Proc. Palmöl zugegen, so bleibt die Lösung im unteren Theile trübe. Palmöl wird in entsprechender Weise auf seine Reinheit geprüft. Enthält Palmöl 20 Proc. Coprahöl, so löst es sich schon in 15 ccm absolutem Alkohol. Coprah- und Palmölkuchen entzieht man erst das Oel durch Extraction und prüft dann in der oben angegebenen Weise. *Tr.*

C. A. Lobry de Bruyn. Analyse von mit Mineralöl gemischtem Spermacetöl<sup>2)</sup>. — Das reine Spermacetöl enthält mindestens 25 Proc. höhere Alkohole (Cetylalkohol etc.), die in Wasser unlöslich sind und sich von der Seifenlösung durch Petroläther

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [5] 27, 524—526; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 169.  
<sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 1453.

trennen lassen. Führt man die Holde'sche Reaction (Aufkochen mit alkoholischem Kali und Verdünnen mit Wasser) mit Spermacetöl, das man auf Mineralöl prüft, aus, so bleiben die höheren Alkohole erst in der Seifenlösung gelöst und erst nach einiger Zeit werden sie nach und nach in undeutlich krystallinischer Form ausgeschieden. Man kann also die Anwesenheit von Mineralöl im Spermacetöl qualitativ nachweisen, da die Mineralöle sofort ausfallen. Im Handel kommen als Spermacetöl Mischungen dieses Oeles mit Mineralölen oder selbst von Mineralölen mit Thranen vor, die genau dasselbe specifische Gewicht haben können wie reines Spermacetöl. Verfasser hat solche Mischungen untersucht, von denen eine aus 50 Proc. Thran und 50 Proc. Mineralöl, die zweite aus Thran mit 25 Proc. Mineralöl und die dritte aus Spermacetöl mit 25 Proc. Mineralöl bestand. Verfasser schlägt ferner vor, als Modification der Methode von Allen und Thomson solche Mischungen lieber mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol einige Stunden zu kochen und dann die mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung mit Petroläther zweimal auszuschütteln. Der Verdampfungsrückstand wird dann zur Trennung des Mineralöles von höheren Alkoholen mit dem zweifachen Volumen Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde gekocht. Auch das Mineralöl löst sich beim Kochen in Essigsäureanhydrid auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus. Da das auch durch Destillation gereinigte Mineralöl immer noch etwas Essigsäureanhydrid enthält, so muß es mit verdünntem Alkali geschüttelt werden. Spermacetöl giebt sich zu erkennen durch den Gewichtsverlust der unlöslichen Bestandtheile nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Tr.

Giulio Morpurgo. Die Reactionen, welche das Sesamöl charakterisiren<sup>1)</sup>. — Die sog. Baudouin'sche, von Camoin zuerst angegebene Reaction mit Zucker und Salzsäure ist sehr empfindlich für den Nachweis von Sesamöl in Gemischen mit anderen Oelen, tritt aber schwächer auf, wenn das Sesamöl durch Thierkohle filtrirt wird. Neuerdings haben verschiedene Forscher diese Reaction genauer studirt. So erkannte Merckling, daß die Reaction durch eine specifische harzartige Substanz bedingt sei, die durch Eisessig dem Sesamöl entzogen werden kann. Von anderer Seite wurde darauf hingewiesen, daß man eine der Baudouin'schen Reaction ähnliche Rothfärbung erhält bei gewissen, aus Nordafrika und Süditalien stammenden Olivenölen,

<sup>1)</sup> Pharm. Post 26, 537—538; Ref. a. Chem. Centr. 65, I, 112.

dafs aber die bei 110° getrockneten Fettsäuren aus sämmtlichen Olivenölen keine Röthung mehr zeigen. Bei den Olivenölen hat die Rothfärbung mehr einen Stich ins Violette und läfst sich von der purpurrothen Färbung, die das Sesamöl giebt, unterscheiden. Von Chambowet und Roche wurde bei gewissen Erdnußölen und den daraus isolirten Fettsäuren ein positiver Ausfall der Baudouin'schen Reaction constatirt. Von Gassard ist schliesslich eine Modification der Baudouin'schen Reaction vorgeschlagen worden, die zuweilen brauchbarere Resultate lieferte als die ursprüngliche Methode. Von Tocher ist an Stelle von Zucker Pyrogallol verwendet worden. Er löst 2 g Pyrogallol in 30 ccm Salzsäure (1,19) und schüttelt 15 g dieser Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol. Man läfst dann die Mischung stehen, bis sich zwei Schichten getrennt haben, hebt den sauren Antheil mittelst Pipette heraus und erwärmt fünf Minuten. Bei Anwesenheit von Sesamöl wird die Flüssigkeit blautichig roth gefärbt und setzt einen rothen Niederschlag ab. Andere Oele geben diese Reaction nicht, in Gemischen von Sesamöl mit anderen Oelen ist die Roth- bezw. Rosafärbung noch deutlich sichtbar. Besonders scharf soll die von Villavecchia und Fabris angegebene Reaction mit Furfurol, Salzsäure und Chloroform sein. Ferner kann man sich zum Nachweis von Sesamöl der Maumené'schen Reaction oder der Bestimmung der Jodzahl bedienen. *Tr.*

Franz Musset. Prüfung des Olivenöles auf Sesamöl<sup>1)</sup>. — Man bringt in ein gewöhnliches Medicinglas von 15 g Inhalt 10 g des zu prüfenden Oeles, dazu etwa 0,1 g abgetrockneten Phosphors, stellt das verkorkte Gefäfs zur Lösung des Phosphors in ein Wasserbad und läfst schliesslich erkalten. Dann ersetzt man den Kork durch lockere Watte und läfst das Oel bei einer Temperatur stehen, bei der es nicht dick wird. Der Phosphor wird oxydirt und die gebildeten Säuren ziehen Feuchtigkeit an und schlagen sich am oberen Rande des Oeles nieder und rinne von da in schmalen, mit einer Lupe gut erkennbaren Streifen an der Glaswand herab. Ist das Olivenöl rein, so treten nach 24 Stunden nur weifslich trübe Streifen auf, die nach 48 Stunden am Rande des Bodens einen schmalen, ganz klaren Ring von gelbbrauner Farbe bilden. Bei einem Gehalt von 10 Proc. Sesamöl sind die Streifen nach 24 Stunden noch weifslich trübe, wenn man mit der Lupe gerade darauf sieht, während die Streifen, die an den Seiten des Gesichtsfeldes liegen, sehr deutlich gelb erscheinen.

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 701—702.

Nach 48 Stunden sind alle Streifen gelb und brauchen fast acht Tage, um völlig herabzurinnen. Es besteht dann der Ring am Boden deutlich aus zwei Schichten, die untere von reinem Oel, die darüber liegende tief gelb und undurchsichtig. Bei 20 Proc. Sesamöl zeigen die Streifen, sobald sie erkennbar sind, gelbe Farbe und rinnen nicht mehr herab. Bei 50 Proc. Sesamöl entsteht an der Oberfläche ein brauner Ring, von dem braune Streifen ab-rinnen. An der Oberfläche des Oeles bilden sich schwarze Theer-tropfen, die bei gelinder Bewegung zu Boden fallen. Giebt man zu einem Oel, bei dem sich ein Ring am Boden gebildet hat, 2 ccm Ammoniak, so bleibt reines Oel ungefärbt, während bei mit Sesamöl versetztem Oel sich dasselbe hell- bis schwarzbraun färbt. Französisches Sesamöl färbt etwas stärker als indisches Sesamöl.

Tr.

V. Villavecchia und G. Fabris. Ueber die Anwendung des Furfurols als Reagens zur Erkennung des Sesamöls in Oel-mischungen<sup>1)</sup>. — Man bringt in ein Probirglas 0,1 ccm einer 2 proc. alkoholischen Furfurol-lösung, setzt 10 ccm des zu unter-suchenden Oeles und 10 ccm Salzsäure (D 1,19) zu, schüttelt und läßt stehen. Noch bei Gegenwart einer geringeren Menge von Sesamöl als 1 Proc. färbt sich die untere wässerige Schicht car-moisinroth.

Vt.

**Wollfett.** — Oscar Liebreich. Adeps lanae, ein unvoll-kommen gereinigtes Wollfett<sup>2)</sup>. — Liebreich bezeichnet als Adeps lanae ein unvollkommen gereinigtes Wollfett, das chlorhaltig sei und mehr freie Säure enthalte als Lanolinum anhydricum. Vt.

L. B. Berend. Zur Untersuchung des Wollfettes<sup>3)</sup>. — Berend wandte die Lieben'sche Jodoformreaction auf das ge-reinigte Wollfett an, erhielt aber niemals Jodoform, was auf Ab-wesenheit der Gruppe  $\text{CH}_3\text{—CO—C—}$  oder  $\text{CH}_3\text{—CH(OH)}$  deutet. Verf. polemisiert gegen die gegentheiligen Angaben Menté's. Vt.

H. Helbing u. F. W. Pafsmore. Der Nachweis von fremden Fetten im Wollfett<sup>4)</sup>. — Verfasser constatirten die leichte Ver-seifbarkeit des Lanolins durch alkoholische Kalilauge und fanden die Verseifungszahl zu 83,44 bzw. 85,36. Vt.

S. Dziczowski. Ueber die Lanolinbestimmung nach dem Verfahren von H. Helbing und W. Pafsmore<sup>5)</sup>. — Verfasser kritisirt die Methode der Lanolinbestimmung von Helbing und

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 505. — <sup>2)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 235—236. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 287. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, I, 142; Ref.: Pharm. Zeitg. 37, 704, 712—713. — <sup>5)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 289, 309.



W. Pafsmore<sup>1)</sup>. Diese Methode gründet sich auf die Verseifung des Lanolins durch alkoholische Kalilauge, wobei einerseits Cholesterin und Isocholesterin, andererseits Fettsäuren entstehen. Nun läßt sich aber aus der Verseifungszahl die Verunreinigung des Lanolins nicht ermitteln, weil man Zusätze so kombinieren kann, daß die Verseifungszahl dieselbe ist, wie die des reinen Lanolins. Verfasser schlägt daher vor, die oben angegebene Untersuchungsmethode nur als qualitative, nicht aber als quantitative Bestimmung der Reinheit des Lanolins anzusehen, und sie immer durch die Bestimmung der Verseifungszahl mit wässriger Kalilauge zu controliren, da durch wässrige KOH-Lösung das Lanolin selbst nicht alterirt wird, während beigemengte Fette verseift werden. Es folgen dann als Beleganalysen die bei der Verseifung des Berliner und Moskauer Lanolins erhaltenen Zahlen. Vt.

W. Graff. Der Nachweis von fremden Fetten im Wollfett<sup>2)</sup>. — Graff kritisirt das Verfahren von Helbing und Pafsmore (vgl. vorstehende Referate). Eine völlige Spaltung des Wollfettes wurde durch alkoholische Kalilauge nicht erreicht. Die Verseifung mit alkoholischer Kalilauge hat nicht mehr Werth als die qualitative Glycerinprobe. Vt.

H. Helbing und Pafsmore. Zum Nachweis von fremden Fetten im Wollfett<sup>3)</sup>. — Graff bezeichnete das Verfahren von Helbing und Pafsmore, das Fett mit alkoholischer Kalilauge unter Druck aufzuschließen, als unscharf. Für reines Wollfett geben die Verfasser die Verseifungszahl 85,3 an. Ihr Verfahren gestattet allerdings nicht, 2proc. Glycerinfett nachzuweisen, wohl aber 5proc. Findet man die Verseifungszahl über 85,3, so berechnet man das Plus auf irgend ein Normalfett. Bei Gegenwart von Paraffinen scheiden sich diese beim Erkalten der Seifenlösung als Kuchen aus und können für sich bestimmt werden. Vt.

W. Graff. Zum Nachweis von fremden Fetten im Wollfett<sup>4)</sup>. — Die Abhandlung polemisiert gegen die von Helbing und Pafsmore gegen die Angaben des Verfassers gemachten Einwände. Helbing und Pafsmore geben die Verseifungsdauer viel zu kurz an und nehmen keine Rücksicht auf Paraffine, die sich ja auch im Wollfett finden. Nach Helbing und Pafsmore scheidet sich das Paraffin oder die Vaseline beim Erkalten der

---

<sup>1)</sup> Vgl. vorstehendes Ref. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 504; Ref.: Pharm. Zeitg. 38, 62—63. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 670; Ref.: Pharm. Zeitg. 38, 150—151. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, I, 963; Pharm. Zeitg. 38, 191—192.

Seifenlösung als Kuchen ab, Verfasser findet diese Angabe nicht bestätigt, vielmehr entsteht eine Gallerte, die man nicht trennen kann.

Vt.

Mente. Studien über reines Wollfett<sup>1)</sup>. — Mente bespricht die Versuche von Helbing und Pafsmore und die von Graff. Mit den Untersuchungen von Graff stimmen seine Erfahrungen überein. Unterscheidung von Lanolinum anhydricum und Adeps lanae: Man löst das Wollfett in der zweifachen Benzinmenge und verseift mit Natronlauge von 46° Bé. Lanolinum anhydricum wird viermal so schnell verseift als Adeps lanae. Die Lösung des ersteren erstarrt als Seife, die des letzteren wird erst nach einstündigem Erhitzen emulgirt. — Weitere Studien des Verfassers erstrecken sich auf den Fettsäuregehalt des Lanolinum anhydricum und Adeps lanae. Verfasser kommt endlich zu dem Schluss, daß Lanolinum Verbindungen enthält, die, mit Wasserdampf behandelt, bei 100° Alkohol abspalten, Verbindungen, die sonst im reinen Wollfett nicht enthalten sind.

Vt.

Mente. Zum Nachweis von fremden Fetten im Wollfett<sup>2)</sup>. — Neuere Versuche bestärken den Verfasser in der Meinung, daß die alleinige Bestimmung der Verseifungszahl nicht für die Beurtheilung von Wollfetten genügt, wie dies die Arbeit von Helbing und Pafsmore darthun will.

Vt.

L. Spiegel. Zur Verseifung von Wollfetten<sup>3)</sup>. — Die Versuche von Mente wurden vom Verfasser wiederholt. Es zeigte sich, daß die verschiedenen Wollfette bei der Verseifung in ganz unregelmäßiger Weise angegriffen wurden. Auf Grund seiner Versuche erklärt Verfasser die von Mente aufgestellte Unterscheidung von Lanolinum anhydricum und Adeps lanae unhaltbar.

Vt.

Milch, Butter. — H. Droop Richmond. Die Zusammensetzung von Milchproducten<sup>4)</sup>. — Verfasser giebt die Ergebnisse von 23 000 Milchanalysen an, die im Laboratorium der Aylesbury-Molkerei gemacht wurden.

Vt.

Van Slyke. Some points relating to the composition of cows milk<sup>5)</sup>. — Van Slyke bespricht in längerer Abhandlung das Verhältniß von Casein zu Albumin in normal zusammengesetzter Kuhmilch, ferner das Verhältniß von Fett zu Casein

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 661; Pharm. Zeitg. 38, 94—95. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 963; Ref.: Pharm. Zeitg. 38, 191. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 1040; Pharm. Zeitg. 38, 236. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, I, 704; Ref.: Analyst 18, 50—58. — <sup>5)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 645.

und Albumin, das Verhältniß von Casein zum Fett, den Caseingehalt entfetteter Milch und das Verhältniß des Fettes zu den festen Bestandtheilen der Milch. *Vt.*

Schaffer. Ueber Ziegenmilch und den Nachweis derselben in der Kuhmilch<sup>1)</sup>. — Schaffer verglich Ziegenbutter mit Kuhbutter in Bezug auf Wassergehalt, Fettgehalt und fettfreie Trockensubstanz (Milchzucker, Albuminate, Salze) und fand auf Grund seiner Analysen nur einen sehr geringen Unterschied bei diesen beiden Fetten. Die brauchbarste Unterscheidung liefert das Fehlen eines Farbstoffes in der Ziegenbutter. Die ätherische Lösung der Ziegenbutter hat kaum gelbliche Färbung, die der Kuhbutter ist intensiv gelb gefärbt. *Vt.*

Fr. Frehse u. J. Neumann. Versuche über Conservirung der Milchproben, welche zur Fettbestimmung dienen, ausgeführt an der Molkerei Lauterbach<sup>2)</sup>. — Die bei diesen Versuchen ausgeführten Fettbestimmungen geschahen mittelst des Lactokrits unter Benutzung der Milchsäuremischung als Lösungsmittel für die Proteinstoffe der Milch. Drei Tropfen einer 27 proc. Ammoniaklösung, der Milch zugefügt, erhielt die Milch dünnflüssig; am 23. Tage der Aufbewahrung fiel die Fettbestimmung übereinstimmend mit der ursprünglichen aus. Auch bei Zusatz einer kleinen Messerspitze voll Ammoniumcarbonat resp. Ammoniumnitrat hielt sich die Milch 21 Tage in dünnflüssigem Zustande bei unverändertem Fettgehalt. Für die Molkereipraxis ist Ammoniak und vor Allem Kaliumpermanganat zu verwerfen; Ammoniumnitrat kommt als Conservierungsmittel dem Kaliumdichromat gleich, doch ist bei Milchconservirung vor Allem auf das Innehalten niedriger Temperaturen zu achten. Geronnene Proben Milch werden durch Ammoniak wieder verflüssigt. *Rh.*

J. Klein. Die Brauchbarkeit einiger neuer MilCHFettbestimmungsverfahren<sup>3)</sup>. — Es sind Methoden, die entweder für die Laboratoriumspraxis oder für die gewöhnliche Molkereipraxis bestimmt sind. Die neuesten gewichtsanalytischen Verfahren bezwecken die Extraction des Fettes aus der noch flüssigen Milch. Als genaueste und bequemste Methode erweist sich diejenige von Gottlieb, die vom Verf. fast ausschließlich angewandt wird. Für die Praxis ist das Soxhlet'sche Verfahren und das Lactokritverfahren als zuverlässig erprobt, beide Methoden erfordern jedoch

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 620; Schweizer Wochenschrift für Pharm. 31, 58—60. — <sup>2)</sup> Milchzeit. 22, 526—527; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1110. —

<sup>3)</sup> Ber. ü. d. Thätigk. d. Milchwirthsch. Inst. zu Proskau 1893, S. 9—12; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 548.

einiges Geschick von Seiten des Laien. Erstere ist ausserdem zeitraubend, letztere zu theuer wegen des hohen Preises des Apparates. Verfasser hat auch das Thörner'sche Verfahren untersucht, das sich auf die directe Abmessung der aus der Milch abgeschiedenen Fettsäuren gründet, ist jedoch mit seinen Untersuchungen noch nicht zum Abschluss gekommen. *Tr.*

Hittcher. Die verschiedenen Milchuntersuchungsmethoden und ihre Verwendung für die Praxis<sup>1)</sup>. — Da eine vollständige chemische Analyse in der Molkereipraxis nicht durchführbar ist, so bestimmt man, um einen klaren Einblick in die Zusammensetzung der Milch zu erlangen, nach Ansicht des Verfassers am besten das specifische Gewicht (nach der Fleischmann'schen Formel), sowie den Gehalt der Milch an fettfreier Trockensubstanz und den procentigen Fettgehalt der Trockensubstanz. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes eignet sich am besten das Lactodensimeter. Cremometer und Lactodensimeter geben immer Aufschluss, ob eine Milch entrahmt wurde oder nicht. Das aräometrische Verfahren von Soxhlet unter den von vielen Seiten empfohlenen Cautelen giebt immer sichere Resultate für die Fettbestimmung. Bewährt hat sich auch in dieser Beziehung das Lactokrit. In Molkereien, wo es sich um eine grosse Anzahl von Fettbestimmungen in kurzer Zeit handelt, ist das Handlactokrit dem Dampflectokrit vorzuziehen, bei einer kleinen Anzahl von Untersuchungen empfiehlt sich die Soxhlet'sche Methode. Andere vorgeschlagene Verfahren liefern sehr wenig übereinstimmende Resultate, werden in den Molkereien daher weniger verwendet. Die Conservierungsmethode der Milch mit Kaliumdichromat (Milchzeit. 21, 659—661) ist als Fortschritt anzusehen, hat aber auch ihre Nachtheile; doch ist nach Ansicht des Verfassers das Verfahren für den Chemiker allenfalls brauchbar. *Tr.*

H. Droop Richmond. Genauigkeit in der Analyse von Molkereiprodukten. I. Theil. Milchanalyse<sup>2)</sup>. — Bei der Fettbestimmung kann man Aether, Chloroform oder Petroläther zur Extraction verwenden, Aether extrahirt jedoch am raschesten. Aether muß wasserfrei und rein sein. Milch muß entweder auf einer porösen Substanz getrocknet sein, oder bei Extraction von Flüssigkeit darf nur Fett ungelöst sein. Der wahrscheinliche Fehler bei den Fettbestimmungsmethoden von Adams und

---

<sup>1)</sup> Milchzeit. 22, 319—322 u. 339—341; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 296—297. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 579—591.

Werner Schmidt ist  $\pm 0,031$  bzw.  $\pm 0,040$  Proc., die wahrscheinliche Abweichung zwischen berechnetem und bestimmtem Fett wurde bei 132 Versuchen zu  $\pm 0,067$  Proc. gefunden. Wenn die Acidität, basische Verbindungen und Salze, die durch die Aschebestimmung nicht zu ermitteln sind, nicht berücksichtigt sind, muß die Analyse 99,8 Proc. ergeben. Verfasser führt hierfür fünf Beleganalysen an. Die Grenze für reine Milch von 3 Proc. Fett und 8,5 Proc. für festes Nichtfett ist nach Ansicht des Verfassers zu hoch angenommen. Eine Milch von 8 Proc. Nichtfett, die Salpetersäure mit der Diphenylaminprobe anzeigt, deren Asche unter 0,7 Proc. sinkt und deren Stickstoff unter 0,5 Proc., verwirft Verfasser, da er annimmt, daß sie gewässert ist. Bei der Milchanalyse fällt Verfasser die Eiweißkörper durch eine gesättigte Lösung von Magnesiumsulfat und betrachtet sie als Casein, hingegen den im Filtrat von Casein durch Tannin- oder Phosphorwolframsäure erhaltenen Niederschlag als Albumin. Wenn man vermuthet, daß Albumosen in der Milch zugegen sind, wird Albumin durch Erhitzen der schwach angesäuerten Flüssigkeit abgeschieden und werden die Albumosen im Filtrat hiervon durch Tannin gefällt. Verfasser sieht den Niederschlag, den er durch Kupfersulfat in neutraler Milch erhält, als Casein und Albumin (Gesamteiweiß) an. Man kann auch die Albuminoide aus dem Gesamtstickstoff berechnen, der für Casein und Albumin 15,7 Proc. beträgt.

*Tr.*

H. Droop Richmond. Die Unterscheidung zwischen abnormer und gefälschter Milch<sup>1)</sup>. — Das Vorkommen von ungefälschter Milch, deren Mengen an Fett und Trockensubstanz unterhalb der allgemein angenommenen Grenzzahlen bleiben, macht es wünschenswerth, nach weiteren Normen zu suchen, die eine Unterscheidung zwischen abnormer und gefälschter Milch gestatten. Vielleicht eignete sich hierzu die mikroskopische Untersuchung der Fettkügelchen, oder das Fehlen des beim Centrifugiren abgesetzten Schleimes bei entrahmter Milch. Einen sicheren Weg giebt die nähere Untersuchung des festen Nichtfettes. Das Verhältniß von Asche zu festem Nichtfett ist ziemlich constant und überschreitet selten die Grenzen von 8 und 8,5 Proc., der Mittelwerth des Verhältnisses ist 8,3 Proc. Der Procentgehalt an Asche sinkt nie unter 0,7 Proc. und man kann ziemlich sicher sein, daß eine Verfälschung vorliegt, wenn der Aschengehalt geringer ist. Zusätze von Mineralbestandtheilen zur verfälschten Milch,

<sup>1)</sup> Analyst 18, 270—279; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1107—1108.

die allerdings den Aschengehalt erhöhen könnten, sind leicht nachzuweisen, da Carbonate und Borate in der normalen Asche ganz, Sulfate fast ganz fehlen und 30 Proc. der Gesamtasche löslich sind. Bei abnormer Milch ist hauptsächlich eine Abnahme an Milchzucker eingetreten, während die Proteide nicht abnehmen. Sinkt der Stickstoffgehalt der Milch unter 0,5 Proc., so kann man eine Verfälschung annehmen. Die zum Nachweise von Verfälschungen vorgeschlagene Nitratreaction mit Diphenylamin ist ohne Werth. In der Discussion macht Hehner Einwendungen gegen die vorgeschlagenen Methoden. *Tr.*

Johannes Nisius. Ueber die durch die Gültigkeit der Fleischmann'schen Formel bedingte Beziehung zwischen dem specifischen Gewichte und dem procentischen Fettgehalte der Trockensubstanz der Milch<sup>1)</sup>. — Die von Fleischmann in seinen Formeln angeführten Gröfsen,  $m$  = specifisches Gewicht der Trockensubstanz der Milch und  $p$  = Fettgehalt in der Trockensubstanz, stehen an und für sich in keinem Zusammenhang, können aber derart in Beziehung gebracht werden, dafs im Bereiche der Fleischmann'schen Formel zu jedem Werth von  $m$  ein einziger von  $p$  gehört und umgekehrt. Durch Substituierung erhält man schliesslich die Gleichung:

$$m = \frac{2665}{1665 + 12p},$$

aus der man  $m$  resp.  $p$  berechnen kann. Verfasser theilt Tabellen für die Umrechnungen von  $p$  in  $m$  und  $m$  in  $p$  mit, und empfiehlt, immer nur  $p$  zu berechnen. Denn einmal ist die Berechnung von  $p$  an sich schon etwas einfacher als die von  $m$ :

$$p = 100 \frac{f}{t} \quad \text{und} \quad m = \frac{t}{t - \frac{d}{s}},$$

worin  $d = 100s - 100$  ist. ( $t$  = Trockensubstanz,  $f$  = Procent Fett,  $d$  = specifisches Gewicht bei 15° nach Fleischmann.) Ferner besitzt der Werth  $p$ , in drei Ziffern angegeben, schon eine etwas gröfsere Schärfe als der entsprechende Werth von  $m$  in vier Ziffern. *Rh.*

E. Leuch. Berechnung von stattgefundenener Abrahmung und Wasserzusatz zur Milch<sup>2)</sup>. — Verfasser hält die bisher zur Berechnung der Milchanalyse angegebenen Formeln für falsch und

<sup>1)</sup> Milchzeit. 22, 272—274; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 110. — <sup>2)</sup> Milchzeit. 22, 172—176; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 897.

giebt eigene Formeln für diesen Zweck an. Er berechnet  $s(D)$  aus der Formel:

$$T - \left[ \frac{(G - \text{Fett})}{0,93} + \frac{(T - \text{Fett})}{1,5847} \right].$$

Es bedeutet  $T$  hierin die Trockensubstanz in Grammen. Verfasser hat für jedes spezifische Gewicht ( $D$ ) den Fettverlust in Procenten berechnet und dies tabellarisch zusammengestellt. *Tr.*

H. Droop Richmond u. L. K. Boseley. Zur Analyse der condensirten Milch<sup>1)</sup>. — Die Autoren machen nähere Angaben über die Analyse der condensirten Milch, über die Bestimmung von Trockensubstanz, Fett, Asche, Milchzucker, Casein und Albumin, Gesamteiweiß und Milchsäure. *Vt.*

H. Droop Richmond u. L. K. Boseley. Ueber den Nachweis der Verfälschung frischer Milch durch verdünnte condensirte Milch<sup>2)</sup>. — Der Gehalt an löslichem Albumin wird durch Zusatz von verdünnter condensirter Milch erheblich vermindert. Milchzucker zeigt ein geringeres Rotationsvermögen nach Erhitzung der Milch. Ueberdies kann man zum Nachweis der Wässerung die Diphenylaminreaction auf Salpetersäure benutzen. *Vt.*

Backhaus. Lindström's Butyrometer<sup>3)</sup>. — Dieser Apparat ist eine Art Laval'sches Lactokrit und gestattet eine große Reihe von Milchproben (80) gleichzeitig zu untersuchen. Bei der Prüfung des Apparates mit der von der Fabrik gelieferten Butyrometersäure weichen die Zahlen um 0,15 Proc. von denjenigen ab, die mittelst Gewichtsanalyse erhalten wurden. Wird eine 8 Proc. Schwefelsäure enthaltende, chemisch reine Milchsäure angewandt, so zeigen die für Vollmilch gefundenen Ergebnisse eine Uebereinstimmung bis auf 0,1 Proc. Die besten Resultate liefert das Butyrometer, wenn als Lösungsmittel für die Proteinstoffe der Milch ein Gemisch von Milchsäure, Essigsäure und Schwefelsäure (100:100:15 oder 200:100:25) angewandt wird. *Tr.*

Heinrich. Vergleichende Prüfungen über die Zuverlässigkeit der MilCHFettbestimmungen durch das Babcock'sche Verfahren<sup>4)</sup>. — Die Vorzüge des Babcock'schen Verfahrens vor anderen Methoden sind nach Heinrich folgende: 1. Der Apparat ist in der Handhabung bequemer und einfacher als das Lactokrit. 2. Das nach dem Babcock'schen Verfahren abgeschiedene

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 598; Analyst 18, 170—174. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 598; Analyst 18, 174—180. — <sup>3)</sup> Milchzeit. 22, 85—89; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 709. — <sup>4)</sup> Viertelj. Fortschr. Chem. Nahrungsm. 8, 9—10; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 625.

Fett läßt sich längere Zeit aufbewahren, so daß es in Streitfällen vorgezeigt werden kann. 3. Die in die Babcock'sche Meßflasche eingefüllten Milchproben lassen sich wochenlang aufbewahren und können dann untersucht werden, ohne daß die Genauigkeit der späteren Fettbestimmung dadurch beeinflusst wird. 4. Der Babcock'sche Apparat arbeitet billiger und kostet weniger als ähnliche Apparate. Die Resultate sind zufriedenstellend und gleich genau für normale, fettreiche und fettarme, bzw. entsahnte Milch, sowie Sahne. *Tr.*

G. Embrey. Der Milchprüfer von Lister-Babcock, nebst einigen Vorschlägen zur Ausdehnung von dessen Anwendung<sup>1)</sup>. — Verfasser empfiehlt gegenüber dem Apparat von Leffmann und Beam und dem Lactokrit den Apparat von Lister und Babcock, in dem durch Centrifugiren der Milch mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,831 bis 1,834), Auffüllen mit warmem Wasser bis zur Marke, nochmaliges Centrifugiren und Ablesen der Höhe der Fettschicht der Fettgehalt ermittelt wird. Die Centrifuge macht in der Minute 600 Umdrehungen. Die Resultate sind durchweg um 0,3 Proc. niedriger als diejenigen nach der Methode von Adams. Verfasser führt dies auf die ungenaue Calibrirung des Apparates zurück. Nach den Tabellen von Hehner und Richmond läßt sich mit Hülfe der Fettbestimmung des Lister-Babcock'schen Apparates schnell und ziemlich genau der Gehalt der Milch an festem Rückstand berechnen. *Tr.*

P. Vieth. Note on the centrifugal milk-testers<sup>2)</sup>. — Der von Heinrich verbesserte Babcock'sche Apparat von 1500 Umdrehungen in der Minute liefert Resultate, die mit den gewichtsanalytischen auf 0,03 Proc. übereinstimmen. Ebenfalls gut sind die Apparate von Babcock und Leffmann-Beam. Von Seiten Casseli's wird in der Discussion die Bemerkung gemacht, daß die Apparate für Laienhände doch nicht geeignet seien. *v. Lb.*

Robert H. Wilkinson. Einrichtung zum Erhitzen des Wassers in Centrifugalmilchprüfern<sup>3)</sup>. — Um bei dem Babcock'schen Apparat das Wasser für den Centrifugalapparat warm zu erhalten, hat Verfasser in den Boden des Bassins des Apparates einen hohlen Ansatzstutzen eingesetzt, der durch einen über dem Brenner angebrachten Trichter hindurchragt und von derselben Flamme geheizt wird, die das in einem Kolben befindliche Wasser zum Auffüllen der Probefläschchen erwärmt. *Tr.*

<sup>1)</sup> Analyst 18, 118—125; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 1090. — <sup>2)</sup> Analyst 18, 201—203. — <sup>3)</sup> Dasselbst, S. 292—293; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 302.



Mats. Weibull. Beiträge zur Analyse der Milch<sup>1)</sup>. — Um in geronnener Milch das spezifische Gewicht bestimmen zu können, verfährt der Verfasser wie folgt: Zu der geronnenen Milch setzt man eine genau bestimmte Menge Ammoniak (circa ein Zehntel des Mischvolumens), schüttelt, bis alles gelöst, misst jetzt die ammoniakalische Flüssigkeit in einem Meßcylinder ab, berechnet daraus die ursprüngliche Milchmenge (Flüssigkeit minus Ammoniak) und bestimmt jetzt das spezifische Gewicht sowie Temperatur der Flüssigkeit. Aus folgender Gleichung:  $V_{Ak} \times Sp_{Ak} + V_M \times Sp_M = V_{Fl} \times Sp_{Fl}$  berechnet man dann das spezifische Gewicht der Milch ( $V_{Ak}$ ,  $V_M$  und  $V_{Fl}$  sind die Volumina von Ammoniak, Milch und ammoniakalischer Flüssigkeit;  $Sp_{Ak}$ ,  $Sp_M$  und  $Sp_{Fl}$  die bezw. spezifischen Gewichte bei 15°). Die Methode liefert gute Resultate. *Tr.*

J. B. Kinnear. Estimation of solids and fat in milk<sup>2)</sup>. — Man wägt auf einem Uhrglase 1 g Milch ab, dampft zur Trockne, wägt und bestimmt den Fettgehalt folgendermaßen. Man erhitzt die Trockensubstanz mit wenig Aether in einem geschlossenen Wägegläschen, wägt, gießt einen Theil des Aethers auf ein Uhrglas, wägt wieder und weiß, wie viel von der ätherischen Lösung auf das Uhrglas gebracht wurde. Den Aether auf dem Uhrglase verdampft man und wägt das restirende Fett und rechnet es auf die Gesamttlüssigkeit um. *Vt.*

Graffenberger. Vergleichende Milchfettbestimmungen nach den Methoden von Soxhlet, Schmidt etc.<sup>3)</sup>. — Verfasser bespricht an der Hand von Beleganalysen die verschiedenen Methoden der Milchfettbestimmung von Soxhlet, Schmidt, Gottlieb, Gerber und Demichel. Als maßgebend betrachtet er die Resultate der Soxhlet'schen Bestimmungen, die mit der Gewichtsanalyse übereinstimmen. Den Vorzug giebt er den Methoden von Schmidt und Gottlieb. *Vt.*

B. J. Kijanowsky. Eine neue Methode der Milchfettbestimmung<sup>4)</sup>. — Verfasser beschreibt einen von Kurbatow angegebenen Apparat, der auf dem Princip des Perforators beruht und den er zur Fettbestimmung in der Milch mit gutem Erfolge benutzt hat. Eine Beschreibung dieses Apparates muß wegen mangelnder Abbildung unterbleiben. *Tr.*

Leo Liebermann und S. Székely. Neue Methode zur

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 1670. — <sup>2)</sup> Chem. News 68, 1—2. — <sup>3)</sup> Landw. Vers.-Stat. 43, 247. — <sup>4)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 693—694.

Bestimmung des Fettgehaltes der Milch<sup>1)</sup>. — Leo Liebermann und S. Székely führen die Milchfettbestimmung in folgender Weise aus. 50 ccm Milch werden mit 5 ccm Kalilauge (Dichte 1,27) geschüttelt. Dann setzt man 50 ccm Petroläther (Dichte 0,663) zu und schüttelt, bis sich eine Emulsion bildet. Man läßt absitzen, pipettirt 20 ccm der Petrolätherschicht in einen kleinen Kolben, verdampft den Petroläther und trocknet den Rückstand eine Stunde lang bei 110 bis 120°. Dieses Gewicht, mit fünf multiplicirt, ergibt das Fett in 100 ccm Milch. — Das Aetherverfahren liefert nach Ansicht des Verfassers schlechte Resultate, da der Aether der Milch auch noch andere Stoffe entzieht, was bei Petroläther nicht der Fall ist. *Vt.*

J. Klein. Fettbestimmung in saurer und geronnener Milch<sup>2)</sup>. — Bei dem Soxhlet'schen Verfahren hält es schwer, sobald fettarme, z. B. Centrifugenmilch, zur Untersuchung kommt, die nöthige Menge der Aetherfettlösung zu gewinnen. Das Adams'sche Verfahren gestattet bei sehr fettarmer Milch nur sehr schwer eine vollständige Extraction, wobei dann noch bei saurer Milch als Fehlerquelle die Löslichkeit der Milchsäure in Aether zu berücksichtigen ist, oder wenn die Säure durch überschüssiges Alkali abgestumpft wird, die Gefahr der Verseifung des Milchfettes beim Eintrocknen mit in Betracht kommt. Von den sonstigen Methoden (Gottlieb und Schmidt, sowie Vizern) liefert für saure sowie geronnene Milch die Gottlieb'sche mit der Modification, daß die geronnene Milch vor der Extraction mit Kalilauge verflüssigt wurde, völlig genaue Resultate. *Tr.*

Weifs. Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch<sup>3)</sup>. — Das Verfahren des Verfassers, welches darin besteht, daß man Milch mit Natronlauge und Benzin emulgirt und dann das Fettbenzin mit Spiritus abscheidet, soll nach Straßmann keine günstigen Resultate liefern. Weifs hat seine Versuche controlirt und schreibt zur Erzielung befriedigender Resultate folgende Bedingungen vor. Das Abgießen des Fettbenzins kann bei fettarmer Milch nach drei Stunden, bei fettreicherer Milch erst nach längerer Zeit (12 Stunden) erfolgen. Ferner ist zur besseren Abscheidung ein öfteres Umschütteln nöthig. Das Erhitzen des Fettes muß bis zum constanten Gewichte fortgesetzt werden. Kurze Zeit auf 110° erhitzen, ist ohne Nachtheil. Schließlich ist

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 168—173. — <sup>2)</sup> Ber. über die Thätigk. d. Milchwirthsch. Inst. zu Proskau 1893, S. 12—13; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 549. — <sup>3)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 258.

beim Abmessen auf gleiche Temperatur zu halten, weil Benzin sich stark ausdehnt; Wägung ist genauer als Messen. Dafs man bei Einhaltung dieser Bedingungen gute Resultate erzielt, bestätigt ein Controlversuch. Verfasser theilt noch mit, dafs Liebermann und Székely gleichzeitig zu der gleichen Methode gelangt sind und erwähnt noch zwei andere Autoren, die mit der Weifs'schen Methode Controlversuche angestellt haben. *Tr.*

Lang. Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch nach Weifs<sup>1)</sup>. — Lang hat auf Grund der Mittheilung von Straßmann, dafs die Weifs'sche Methode keine befriedigenden Resultate gebe, dieselbe controlirt und findet hierbei, dafs das Verfahren zwar viel Zeit erfordert, im Uebrigen aber zuverlässige Werthe liefert. Verfasser bespricht dann die der Weifs'schen Methode analoge von Liebermann und Székely, die vor dem Verfahren von Weifs den Vorzug hat, nicht so viel Zeit zur Ausführung zu erfordern. Sie ist leicht und schnell ausführbar und liefert genaue Resultate. *Tr.*

G. Denigès. Identificirung und Bestimmung der Lactose in den verschiedenen Milchsor ten<sup>2)</sup>. — Denigès untersuchte Milch von Frauen, ferner von der Kuh, Stute und Eselin etc., so zwar, dafs 100 ccm Milch mit 5 g rothem Quecksilberoxyd und 0,5 ccm Eisessig coagulirt wurden, dann wurde filtrirt und das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat krystallisirt der Zucker. Es zeigte sich, dafs stets dieselbe Lactose vorlag. Nach Verfassers Versuchen scheint es aber, dafs in der Milch der Frau und des Hundes neben Lactose eine linksdrehende Substanz, in der Milch der Eselin und der Stute noch eine rechtsdrehende Substanz vorhanden sei, Substanzen, die aber Fehling'sche Lösung nicht reduciren und welche Verfasser nicht isoliren konnte. *Vt.*

W. D. Bigelow und K. P. Mac-Elroy. Bestimmung von Zuckern in condensirter Milch<sup>3)</sup>. — Verfasser hat zunächst den Einflufs von Invertin auf Rohrzucker und Milchezucker studirt. Rohrzucker läfst sich durch Hefeaufguß völlig invertiren, besser noch eignet sich hierzu Prefshefe. Die Inversion ist in fünf Stunden vollendet, man setzt die Hälfte bis ein Fünftel des Gewichtes des Rohrzuckers an Hefe zu und läfst bei 55° invertiren, Milchezucker wird hierbei nicht angegriffen. Ist nur Rohr- und Milchezucker zugegen, so löst man die condensirte Milch in Wasser,

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 219. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 1092; J. Pharm. Chim. 27, 413. — <sup>3)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 668—695.

kocht auf, klärt nach dem Abkühlen mit Mercurijodid, das in Essigsäure gelöst ist, und Thonerde, füllt bis zu einer bestimmten Marke auf, filtrirt und polarisirt. Einen anderen Theil der Milch erwärmt man im Wasserbade auf 55°, fügt Prefshefe hinzu und läßt das Ganze fünf Stunden bei 55° stehen, klärt in der oben angegebenen Weise, füllt nach dem Abkühlen auf ein bestimmtes Volumen auf, schüttelt, filtrirt und polarisirt das Filtrat. Den Gehalt an Rohrzucker bestimmt man dann nach der Formel von Clerget. Man ermittelt dann den reducirenden Zucker nach der Kupferreductionsmethode und berechnet daraus den Milchezucker. Giebt die Drehung des Milchezuckers + Drehung des durch Inversion gefundenen Zuckers gleiche Polarisation mit derjenigen, die man in der nicht invertirten Milch findet, so ist Invertzucker abwesend. Zeigt sich aber ein Unterschied, so kann Invertzucker zugegen sein und muß der Milchezucker so bestimmt werden, daß man unter geeigneten Bedingungen Rohrzucker und Invertzucker durch Hefe bei Gegenwart von Fluoriden vergärrt, wobei Milchezucker intact bleibt. Zu diesem Zwecke löst man 250 g condensirte Milch in Wasser, kocht die Lösung, kühlt auf 80°, fügt eine Lösung von  $3\frac{1}{2}$  bis 4 g Phosphorsäure in Wasser zu und erhält die Mischung einige Minuten auf 80°. Alsdann kühlt man auf Zimmertemperatur ab, füllt bis zur Marke auf, schüttelt und filtrirt. Man fügt nunmehr so viel Kalilauge hinzu, daß die freie Säure nicht ganz neutralisirt wird, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Auf 100 ccm solcher Lösung giebt man dann eine Lösung von 20 mg Fluorkalium und läßt nach Zusatz von Fleischmann's Prefshefe zehn Tage bei 25 bis 30° stehen. Man füllt dann bis zu einem bestimmten Volumen auf und bestimmt den Milchezucker polarimetrisch oder durch Kupferreduction. *Tr.*

L. L. van Slyke. The determination of casein in cows milk<sup>1)</sup>. — Verfasser bespricht eingehend die Methode der Caseinbestimmung in frischer und alter Kuhmilch. *Vt.*

C. Violette. Analyse von Handelsbutter<sup>2)</sup>. — Verfasser hat bei 100° die Dichte der Butter bestimmt und theilt die Butter hiernach in drei Kategorien ein: Margarinbutter, zweifelhafte Butter und reine Butter. Für reine Butter bei 100° im Vacuum schwankt das Gewicht von 1 ccm zwischen 0,86320 und 0,86425 g, für Margarine zwischen 0,85766 und 0,85865 g, für Mischungen von Butter mit Margarine ist die Dichte gleich dem Mittel der Dichte der Constituenten. Thiere, die hauptsächlich mit Heu gefüttert

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 635. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 117, 856–858.

werden, liefern Butter, deren Dichte annähernd 0,86320 beträgt, während Thiere, die hauptsächlich mit Trebern, Oelkuchen, Mehl etc. und wenig Heu gefüttert werden, Butter liefern von höherer Dichte, annähernd 0,86425. Von 150 untersuchten Butterproben hat Verfasser nur drei Ausnahmefälle constatiren können. Das zu den Bestimmungen vom Verfasser benutzte Densimeter, auf dessen Beschreibung hier verzichtet werden muß, ist sehr empfindlich, die Einheiten der vierten Decimale besitzen in der Scala noch eine Länge von 1,4 mm, eine einfache Ablesung am Zeiger des in die auf 100° erhitze Butter getauchten Instrumentes gestattet sofort zu erkennen, in welche der drei oben genannten Kategorien die zu prüfende Butter gehört. Man kann auf diese Weise rasch eine große Anzahl Proben untersuchen, allerdings muß in zweifelhaften Fällen die chemische Analyse entscheiden.

*Tr.*

Eduard Späth. Ueber Butteruntersuchung<sup>1)</sup>. — Verfasser wägt in einem Vogel'schen Glasschiffchen, das bis zu einem Drittel mit Bimssteinstücken gefüllt ist, neben einem Wägegölchen mit durchlochem Boden und Deckel bis zu 10 g Butter ab. Der Boden des Gläschens enthält eine 2 cm hohe Asbestschicht. Man trocknet das Schiffchen zuerst eine halbe Stunde im Wasserbade, dann zwei Stunden bei etwas über 100° und wägt es sammt Wägegölchen. Dann setzt man den Apparat in das Soxhlet'sche Rohr ein und extrahirt das Butterfett. In dem Extractionsrückstande bestimmt man das Kochsalz durch Auslaugen und Titriren mit Silbernitrat nach Mohr. Aus der Differenz: Extractionsrückstand — Kochsalz ergibt sich Casein und Lactose.

*Vt.*

A. Houzeau. Untersuchungen, um die Grundlagen festzustellen zu einer neuen Methode zur Erkennung der Verfälschung von Butter mit Margarine oder mit fetten Stoffen vegetabilischen oder animalischen Ursprungs<sup>2)</sup>. — Diese neue Methode gründet sich darauf, daß, wenn man zwei wasserfreie Fette, Butter und Margarine, vom selben Gewichte im selben Volumen Alkohol bei derselben Temperatur löst, die Klarheit dieser Lösungen bei um so höherer Temperatur aufhören wird, je weniger das Fett löslich ist; die Temperatur, bei der die Trübung der Flüssigkeit einen weißen Indicator verhüllt, kann zur Bestimmung dieser relativen Löslichkeit dienen. Beobachtet man in diesem Moment die von einem Thermometer angezeigte Temperatur, so hat man

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 513. — <sup>2)</sup> Compt. rend. 116, 952—956.

das, was Verfasser den Trübungsgrad nennt, ermittelt. Verfasser hat nun durch Bestimmung des Trübungsgrades Verfälschungen in der Butter nachweisen können. So gab reine Butter den Trübungsgrad 63,0°, eine Mischung mit 8 Proc. Margarine 65,5°, eine Mischung mit 8 Proc. Oel, das speciell zur Verfälschung verwandt wird, 65,4°. Hätten alle Butterarten denselben Trübungspunkt, so wäre eine Verfälschung sehr leicht zu erkennen. Leider ist es nicht so und kann dieser Punkt je nach der Herkunft der Butter zwischen 59 und 72° schwanken. Man muß daher aus reiner Butter eine Art typischer Butter von unveränderlichem Trübungsgrad herstellen. Der höhere Trübungsgrad reiner Butter ist auf einen größeren Reichthum wenig löslicher Glyceride zurückzuführen. Entfernt man diese Glyceride, so gelangt man zu Butter von demselben Trübungsgrade. Dies Verfahren bezeichnet Verfasser als Unification. Es besteht darin, daß man die wasserfreie Butter in demselben Volumen Alkohol von bestimmtem Gehalt und bei einer constanten Temperatur löst. Die klaren Lösungen läßt man dann langsam bis auf einen bestimmten Punkt abkühlen, wodurch die wenig löslichen Glyceride abgeschieden werden können. Man filtrirt dieselben ab, verdampft das Filtrat und gelangt so zu einer unificirten Butter. Eine Butter, die 59° zeigte als Trübungsgrad, gab nach der Unification einen solchen von 60°, eine zweite von 67,5° gab nach der Unification 60,2°. Um den Trübungsgrad zu controliren, ist diese Operation nochmals zu wiederholen. Die neue Methode gestattet auch die Bestimmung der flüchtigen Säuren der Glyceride. Andererseits liefern die alkoholischen Lösungen fester Stoffe, die der Butter zugesetzt sind (Margarine, Vegetaline), bei der alkoholischen Behandlung wasserfreie Extracte, von denen die weniger löslichen den Trübungsgrad der unificirten Butter erhöhen, während die löslichsten ihn herabdrücken. Man hat somit ein Mittel, um die Verfälschungen zu erkennen. So gab Butter nach zweimaliger Unification den Punkt 42,0°, dieselbe, mit 6 Proc. Margarine verfälschte Butter bei gleicher Behandlung 43,0°, während die mit 8 Proc. vegetabilischen Fetten vermischte reine Butter nach zweimaliger Unification 41,0° zeigte. Wenn also der Trübungsgrad höher ist als derjenige der Unification, so wird Margarine angezeigt, welche weniger löslich ist als Butter, ist er niedriger, so sind vegetabilische Stoffe oder andere Substanzen zugesetzt, die löslicher sind als Butter.

*Tr.*

A. Houzeau. Resultate, die erhalten wurden mit Mischungen von Butter und verschiedenen Fettsubstanzen unter Anwendung

der neuen Methode zur Erkennung von verfälschter Butter <sup>1)</sup>. — Verfasser hat nach seiner oben beschriebenen Methode verschiedene Butterproben mit mehr oder weniger grossen Mischungen von fremden Fettsubstanzen untersucht. Acht Proben wurden untersucht, vier davon hatten normale Trübungsgrade, 59 bis 72°. Bei der ersten Unification zeigten diese vier Proben folgende Trübungsgrade: 64,5°, 63,3°, 61,2°, 65,0°, bei der zweiten Unification die Werthe: 42,1°, 40,9°, 40,5° und 42,0°. Hiernach sind die Butterproben mit den Werthen 42,1 und 42,0° als reine Butterarten anzusehen, da sie den normalen Trübungsgrad von unificirter reiner Butter zeigen. Die anderen beiden Sorten sind verfälscht und zwar, da sie niedere Trübungsgrade besitzen als 42°, mit einer Fettsubstanz, die löslicher ist als Butter, d. h. mit einer vegetabilischen. In analoger Weise wurden auch die übrigen Butterproben geprüft, deren Trübungsgrade auf Verfälschungen schon bei dem ersten Versuch hinwiesen. In allen vier Fällen zeigte sich, dass Verfälschungen vorlagen. Es lässt sich aber, wie Verfasser an Beispielen zeigt, nicht bloß die Verfälschung qualitativ, sondern auch quantitativ nachweisen. *Tr.*

Felice Garelli u. Luigi Carcano. Die Anwendung der kryoskopischen Methode auf die Analyse der Butter <sup>2)</sup>. — Aus den Versuchen der Verfasser geht hervor, dass die Erniedrigungscoëfficienten der reinen Butter grösser sind als die der künstlichen Butter und dass sie bei Butterarten verschiedener Herkunft zwischen sehr engen Grenzen schwanken. Bei reinen Butterarten lagen die Werthe zwischen 696 und 715, für künstliche Butter erhöhen sich diese Werthe um 60 bis 80 Einheiten. Künstliche und natürliche Butter lässt sich somit gut unterscheiden, bis zu einem gewissen Grade auch ein Gemisch von beiden. *Tr.*

Raoul Brullé. Allgemeine Methode zur Analyse der Butter <sup>3)</sup>. — Verfasser macht auf Grund einer langen Praxis folgende Angaben zur Prüfung der Butter. Oele pflanzlichen Ursprunges erkennt man in der Butter mit einer alkoholischen Silbernitratlösung, die sehr charakteristische Farbenveränderung beim Mischen hervorruft. Erhitzt man in einem Reagensrohre 12 ccm Butter mit 5 ccm einer Silberlösung (25 : 1000), so lässt die mikroskopische Prüfung der nach dem Erkalten erhaltenen Krystalle deutlich eine Verfälschung mit Olivenöl erkennen.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 116, 1100—1103. — <sup>2)</sup> Staz. sperim. agrar. ital. 25, 77—78; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 234—235. — <sup>3)</sup> Compt. rend. 116, 1255—1257.

Schwieriger ist die Prüfung auf animalische Fette. Zu diesem Zwecke erhitzt man im Oelbade 5 ccm vorher geschmolzene und filtrirte Butter auf 148° in einer flachen Schale von 7 cm Durchmesser. Sobald die Temperatur 130° erreicht ist, fügt man etwas gepulverten Bimsstein und acht Tropfen rauchende Salpetersäure hinzu. Man mischt und erhitzt dann noch ca. 12 Minuten, dann läßt man erkalten und prüft nach einer Stunde mit dem Oleogrammometer, einem Instrument, das den Widerstand anzeigt, den die Butter dem Eindringen eines fremden Körpers entgegenstellt. Bei reiner Butter war nur eine Belastung von 250 g nöthig, bei Margarine eine solche von 5000 g. Die animalischen Fette werden vermuthlich stärker oxydirt und geben dann eine festere, widerstandsfähigere Masse als die Butter. *Tr.*

Charles E. Sohn. Einfache Vorrichtungen zur Prüfung der Consistenz von halbfesten Körpern und über eine Methode zur Butterprüfung<sup>1)</sup>. — Verfasser giebt drei verschiedene Formen an. Die erste ist ein Stab, der am oberen Ende eine Scheibe trägt, auf welche durchlochte Gewichte aufgelegt werden können. Bei der zweiten Vorrichtung wird die Zeit gemessen, die ein Bleigewicht nöthig hat, bis zu einer bestimmten Tiefe in die zu prüfende Substanz einzudringen. Das Bleigewicht hängt an einem Faden über eine Rolle, am anderen Ende des Fadens ist eine kleine Wagschale angebracht, die durch Gegengewichte belastet werden kann. Die dritte Vorrichtung besteht aus einer Scheibe, die mit einem über eine Rolle gehenden Faden verbunden ist und am anderen Ende des Fadens ein Schälchen besitzt, das mit Gegengewichten belegt werden kann. Man mißt bei diesem Apparat die Zeit, welche die Scheibe von bekanntem Durchmesser gebraucht, um durch Gegengewicht zum Aufsteigen in eine gewisse Höhe gebracht werden zu können. Die erste Form wird bei sehr consistenten, die zweite bei mehr flüssigen, die dritte bei leichtflüssigen Substanzen verwendet. Hinsichtlich der neuen Butterprobe theilt Verfasser mit, daß er noch mit Versuchen beschäftigt war, als das Verfahren von Brullé publicirt worden ist. Er hält das Verfahren von Brullé für brauchbar. *Tr.*

Adolf Mayer. Ueber die Methode der Bestimmung des Schmelzpunktes von Butter<sup>2)</sup>. — Verfasser hat Butter, eine reine Fettsäure (Caprylsäure) und ein Gemisch von zwei Fetten (2 Thle.

<sup>1)</sup> Analyst 18, 218—221; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1111—1112. —

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 661—664.



Oelsäure und 1 Thl. Palmitinsäure) beim Schmelzen geprüft. In Röhren von 7 mm Durchmesser sind die Schmelzpunkte niedriger und die Erstarrungspunkte höher als in einem weiteren Rohre von 16 mm. Niedrigere Schmelzpunkte werden erhalten, wenn man langsam erwärmt ( $+1^{\circ}$  in 5 Minuten), als wenn man rasch erwärmt ( $+1^{\circ}$  in  $2\frac{1}{3}$  Minuten). Um genaue Schmelzpunkte zu erhalten, muß das Fett vor jeder Bestimmung völlig erstarrt sein; Butter bedarf hierzu mindestens einer Abkühlung von  $10^{\circ}$  unter den Erstarrungspunkt. *Tr.*

Edgar Reich. Die Butterschmelzprobe<sup>1)</sup>. — Frische, reine Naturbutter schmilzt klar, zuweilen etwas trübe, seltener stärker trübe, und in diesem Falle zeigt das warme, unfiltrirte Butterfett zumeist ein dunkelgelbes Aussehen. Der Geruch des noch warmen, unfiltrirten Fettes ist der der reinen, frischen Naturbutter und erinnert keineswegs an den bekannten Margarinegeruch. Weniger frische Naturbutter schmilzt meistens trübe, mitunter sogar ganz undurchsichtig. — Margarine schmilzt vollkommen undurchsichtig; das Aussehen der geschmolzenen Margarine ist vollständig hellgelb und der Geruch der bekannte. — Mischbutter zeigt mittlere Eigenschaften, je nach ihrem Gehalt an Butter. Bei dunkelgelbem Aussehen und reinem, frischem Buttergeruch kann die Butter vollständig rein sein, was allerdings sehr selten vorkommt. Ist das Aussehen normal und liegt ein ranziger Geruch vor, so kann ältere Butter oder mit Margarine gemischte vorliegen, da der Margarinegeruch durch den ranzigen Buttergeruch verdeckt wird. Ein lichtgelbes Aussehen und verdächtiger Geruch läßt auf Mischbutter schließen. Bei vollständig undurchsichtigem Schmelzen kann man annehmen, daß die Butter, je nach Geruch und Aussehen, mit mehr als 50 Proc. Margarine gemischt ist. Ausschlaggebend für die Beurtheilung bleibt aber in allen Fällen das Resultat der chemischen Analyse. Die erwähnten Proben sollen nur zur Vorprüfung dienen und die eigentliche Analyse erleichtern. *Mt.*

Augusto Pizzi. Chemische Untersuchung des Butterfettes<sup>2)</sup>. — Verfasser hat durch sehr langsame Abkühlung die Butter in flüssige und feste Glyceride geschieden. Das chemisch-physikalische Verhalten der beiden Antheile wird außerdem beschrieben. *Tr.*

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 65, I, 235; Milchzeit. 22, 787—789. — <sup>2)</sup> Staz. speriment. agrar. ital. 25, 101—108; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 142.

E. Hairs. Ueber die Temperaturerhöhung beim Vermischen von Butter und Margarine mit Schwefelsäure<sup>1)</sup>. — Kunstbutter, Mischbutter und Naturbutter sind vom Verfasser in Bezug auf die Maumené'sche Probe geprüft worden. Naturbutter gab Temperaturerhöhungen von 24 bis 28,7°, Margarine solche von 30,9 bis 49,3°. Handelsbutter, die beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung von 29° zeigt, erscheint schon verdächtig; eine solche Probe ergab auch die niedrige Reichert-Meißl'sche Zahl von 22,2 und die hohe Hehner'sche Zahl 89,66. Eine Mischbutter aus 1 Thl. Butter und 1 Thl. Margarine ergab Erhöhungen von 32 bezw. 28,6°, 27,5°, solche aus 13 Thln. Butter und 1 Thl. Margarine die Erhöhung von 30,25°. Für Mischbutter ist also die Maumené'sche Probe nicht geeignet. *Tr.*

F. Gantter. Unterscheidung der Naturbutter von Margarine<sup>2)</sup>. — Nach F. Gantter färbt sich reines Butterfett bei der Schwefelsäureprobe nur strohgelb bis rothgelb, während Erdnussöl, woraus Margarine bereitet wird, sich braunroth färbt. Reines Butterfett darf keine höhere Jodzahl als 16 zeigen. *Vt.*

Louis Delaye. Zur Analyse der Butter<sup>3)</sup>. — Um in der Butter das Wasser zu bestimmen, schlägt Verfasser vor, entweder die Butter im tarirten Tiegel unter zeitweisem Umschwenken sechs bis sieben Stunden bei 100° zu trocknen oder 10 g Butter in einer tarirten Berliner Schale, in der sich eine getrocknete Papierspirale befindet, abzuwägen und dann bei 100° zu trocknen. Die geschmolzene Butter wird im letzteren Falle vom Filtrirpapier aufgesogen und trocknet so sehr rasch. Zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl wird vom Verfasser ein Verfahren angeführt, das der Modification von Sendtner bezw. Nilson gleicht. Verfasser meint noch zum Schluss, nie allein auf Grund einer abnorm niedrig gefundenen Reichert-Meißl'schen Zahl eine Butter als gefälscht anzusehen. *Tr.*

H. Droop Richmond. Notiz über die Theorie und Praxis der Methode von Reichert<sup>4)</sup>. — Die Annahme Wilson's, daß die Art und Menge der Salze in der Flüssigkeit, aus der man die flüchtigen Fettsäuren abdestillirt, die Menge der über-

<sup>1)</sup> J. Pharm. Chim. [5] 27, 582—584; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 161. —

<sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 411—413. — <sup>3)</sup> Rev. intern. sc. et. pop. des falsific. 6, 63—65; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 282. — <sup>4)</sup> Analyst 18, 64—65; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 668.

gehenden Säure beeinflusse, sucht Verfasser durch seine Untersuchungen zu widerlegen. Hieraus geht hervor, daß bei der Destillation von Buttersäure aus wässriger Lösung innerhalb praktisch wichtiger Grenzen sich ein Unterschied in der Ausbeute an flüchtigen Säuren bei wechselnder Menge und Art der Salze nicht feststellen läßt.

*Tr.*

H. Kreis. Ueber eine Modification der Reichert-Meißl'schen Methode<sup>1)</sup>. — Die Modification besteht darin, daß die Glyceride des Butterfettes durch concentrirte Schwefelsäure gespalten werden. Butter löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf, die Verseifung erfolgt rascher als durch Kalilauge. Bei Kuhbutter weichen die so erhaltenen Reichert-Meißl'schen Zahlen nur um 0,2 von den nach der Wollny'schen Methode erhaltenen ab, bei Margarine liegen sie höher.

*Vl.*

J. Pinette. Eine Modification der Reichert-Meißl'schen Methode der Butterprüfung auf Margarine<sup>2)</sup>. — Die von Kreis vorgeschlagene Modification, Verseifung des Butterfettes mit concentrirter Schwefelsäure, hat den Nachtheil, daß schweflige Säure entwickelt wird, die mit in das Destillat übergeht und dann zu hohe Werthe liefert. Verfasser hat deshalb die gebildete schweflige Säure vor der Destillation mit Kaliumpermanganat oxydirt. Diese modificirte Kreis'sche Methode hat viele Vorzüge vor der alten Reichert-Meißl'schen. Bei einem Gehalt der Butter an Margarine liefert die nach der Kreis'schen modificirten Methode gefundene Zahl einen höheren Werth, als die nach der Reichert-Meißl'schen sich ergebende Zahl. Hierdurch kann man den Gehalt an Margarine erkennen.

*Tr.*

S. Rideal. Schwefelsäurehydrolyse des Butterfettes<sup>3)</sup>. — Verfasser hat die von J. Pinette modificirte Methode von Kreis zur Bestimmung der Reichert-Meißl'schen Zahl bei Butter sowie bei Margarine geprüft und gelangte zu Werthen, die 0,3 höher lagen als die nach dem Meißl'schen Verfahren. In der Discussion theilt Hehner mit, daß er die Schwefelsäurehydrolyse schon vor Jahren mit schlechtem Erfolge versucht und zumal bei Margarine, die viel pflanzliche Fette enthielt, schlechte Resultate erzielt habe.

*Tr.*

Karl Micko. Eine Modification der Kreis'schen Methode

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 234; Ref.: Schweiz. Wochenschr. 30, 481—483.

— <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 395—396. — <sup>3)</sup> Analyst 18, 165—170; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 598.

zur Butterprüfung<sup>1)</sup>. — Verfasser hat die bei dem Processe frei werdende  $\text{SO}_2$  mit Kaliumdichromat oxydirt und erzielte so Werthe, die mit den Zahlen nach dem Verfahren von Meißl ziemlich gut stimmen. Das Butterfett (5 g) wurde mit 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 g  $\text{H}_2\text{O}$ ) im Wasserbade bei 32 bis 35° erhitzt. Nach 15 Minuten werden unter Kühlen 125 ccm Wasser zugegeben und nach und nach 4 ccm 4 proc. Kaliumdichromatlösung. Dann schüttelt man gut um und giebt nach drei bis fünf Minuten so viel Ferrosulfatlösung langsam hinzu, bis die Tüpfelprobe mit Ferricyankalium einen kleinen Eisenüberschuß anzeigt. Nach dem Verdünnen auf 150 ccm werden schließlic 110 ccm abdestillirt. *Tr.*

A. Prager u. J. Stern. Zur Kreis'schen Modification der Reichert-Meißl'schen Butterprüfung auf Margarine<sup>2)</sup>. — Verfasser haben ebenso wie Pinette und Micko bei Anwendung der Kreis'schen Methode, d. h. Verseifung des Butterfettes mit concentrirter Schwefelsäure, in Folge des Auftretens von schwefliger Säure zu hohe Werthe für die Reichert-Meißl'sche Zahl erhalten. Als sie die schweflige Säure durch Einblasen eines Luftstromes beseitigten, erhielten sie bessere, aber immer noch zu hohe Werthe. Als sie schließlich den letzten Rest der schwefligen Säure durch Einleiten von Kohlensäure in die mit Wasser versetzte Lösung entfernten und die Kohlensäure dann durch Luft beseitigten, erhielten sie Werthe, die besser mit den Werthen, die nach der Reichert-Meißl'schen Methode erhalten waren, übereinstimmten. (Vgl. auch diesen JB., S. 2176.) *Tr.*

E. Laves. Ueber die Verwendung von Baryumhydroxyd in der Butteranalyse<sup>3)</sup>. — E. Laves bespricht die Butterfettbestimmungsmethode von König und Hart mittelst Baryumhydroxyd und rühmt sie als eine der genauesten Methoden. *Vt.*

E. Wrampelmeyer. Ueber den Lecithingehalt der Butter<sup>4)</sup>. — Verfasser untersucht Natur- wie Margarinebutter auf ihren Lecithingehalt, den er nach Verbrennung der organischen Substanz aus der mit Molybdänlösung abgeschiedenen Phosphorsäure berechnet. Margarine enthält nur Spuren von Lecithin, Naturbutter durchschnittlich 0,017 Proc. *Vt.*

**Cyanverbindungen.** — M. Abeles und H. Paschkis. Bestandtheile des Tabakrauches<sup>5)</sup>. — Entgegen den Behauptungen

<sup>1)</sup> Zeitschr. Nahrungsm. 7, 37—38; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 803—804.

— <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 468—469. — <sup>3)</sup> Arch. Pharm. 231, 356. — <sup>4)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 437. — <sup>5)</sup> Dingl. pol. J. 287, 119; Ref.: Arch. f. Hygiene 14, 209.

von Kifsling, Heubel, Le Bon u. A., welche im Tabakrauch Blausäure gefunden haben wollen, constatirten M. Abeles und H. Paschkis in Wien die Abwesenheit von Cyanwasserstoff im Rauch. *Vt.*

Soura Lopes. Nachweis des Cyanwasserstoffs<sup>1)</sup>. — Soura Lopes bringt nützliche Beiträge zum Nachweis von Cyanwasserstoff im Quecksilbercyanid und von löslichen giftigen Cyaniden neben zusammengesetzten ungiftigen Cyanverbindungen. *Vt.*

Carl Weifs. Die Bestimmung des Blausäuregehaltes im Bittermandelwasser<sup>2)</sup>. — Carl Weifs bespricht an der Hand der von ihm erhaltenen Zahlen die diversen Methoden der Blausäuretitration und bezeichnet die Modification des Liebig'schen Verfahrens durch die Pharm. Germ. III nicht als gelungen. *Vt.*

Zur *Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen* enthält die Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 338 (Ref.) einen längeren Bericht, und zwar auf Grund der Abhandlungen von Gasch<sup>3)</sup>, Moldenhauer und Leybold<sup>4)</sup>, Knublauch<sup>5)</sup> und Drehschmidt. Letzterer empfiehlt die Methode von Rose und Finkener<sup>6)</sup>, welche er aber modificirt hat. Das Verfahren läßt sich auch zur Bestimmung des Cyans im *Leuchtgas* verwerthen. *Brt.*

H. Drehschmidt. Ueber die Bestimmung des Cyans in Reinigungsmassen und Leuchtgas<sup>7)</sup>. — Die Untersuchung der Gasreinigungsmasse wird in folgender Weise geführt. 10 g der Masse werden mit 150 ccm Wasser, 1 g Ammoniumsulfat und 15 g Quecksilberoxyd versetzt und das Ganze eine Viertelstunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man 1 ccm einer gesättigten Lösung von Mercuronitrat und so viel Ammoniak zu, bis keine Fällung mehr erfolgt, verdünnt auf  $\frac{1}{2}$  Liter und giebt noch 8 ccm Wasser entsprechend dem Volumen der festen Substanzen hinzu. Nun filtrirt man und bringt 200 ccm des Filtrates in einen 400 ccm-Kolben, setzt 6 ccm Ammoniak (0,91 spec. Gew.) und 7 g Zinkstaub zu, schüttelt, setzt noch 2 ccm 30 proc. Kalilauge zu, füllt bis 401 ccm auf und filtrirt durch ein Faltenfilter. Von dem Filtrat giebt man 100 ccm zu überschüssiger  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung in einen 400 ccm-Kolben und säuert mit Salpetersäure an. Nach dem Absetzen des Niederschlages verdünnt man bis zur Marke, schüttelt und filtrirt. 200 ccm des Filtrates werden dann nach

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 150; Journ. de Pharm. et de Chimie [5] 27, 550—553. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 503; Ref. aus Zeitschr. österr. Apoth.-Ver. 1892, Nr. 22. — <sup>3)</sup> JB. f. 1890, S. 2476. — <sup>4)</sup> JB. f. 1889, S. 2434. — <sup>5)</sup> JB. f. 1889, S. 2434, 2816. — <sup>6)</sup> Rose-Finkener, Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 808, 810. — <sup>7)</sup> Dingl. pol. J. 287, 237.

Volhard mit  $\frac{1}{20}$ -Normal-Ammoniumrhodanidlösung zurücktitriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung = 0,002598 g (CN). Um den Cyanwasserstoff im Leuchtgas zu bestimmen, läßt man das Gas durch Absorptionscyliner streichen, die mit Ferrosulfat und Kalilauge gefüllt sind, wodurch alles Cyan als Ferrocyan absorbiert wird. Mit dem Inhalt der Absorptionscyliner verfährt man dann analog dem obigen.

Vt.

W. Leybold. Zur Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen<sup>1)</sup>. — Verfasser empfiehlt neuerdings die von Moldenhauer und Leybold<sup>2)</sup> ausgearbeitete Methode.

Brt.

P. L. Jumeau. Bestimmung von Sulfocyan-, Cyan- und Chlorwasserstoffsäure<sup>3)</sup>. — Verfasser machte Angaben über die Bestimmung dieser Säuren, und zwar sowohl einzeln als in Gemischen mit einander.

Brt.

P. L. Jumeau. Stickstoffhaltige Düngemittel<sup>4)</sup>. — Er gab drei verschiedene Methoden an zur Bestimmung von *Rhodanverbindungen* im *schwefelsauren Ammonium* des Handels. Bei der einen bestimmt man in der Auflösung des Salzes die Schwefelsäure direct und auch nach der Oxydation des Schwefelcyans durch Permanganat. Aus dem Unterschiede der in beiden Fällen erhaltenen Mengen schwefelsauren Baryums ergibt sich die Quantität des Sulfocyanammoniums. Wenn Chlor nicht zugegen ist, so kann man die Auflösung des Ammoniumsulfats nach Zusatz von etwas Salpetersäure und Ferrisulfat direct mit Silberlösung bis zur Entfärbung titrieren. Bei dem dritten Verfahren wird die Lösung des schwefelsauren Ammoniums mit einer auf reines Sulfocyanammonium eingestellten Auflösung von Permanganat in schwefelsaurer Flüssigkeit titriert.

Brt.

H. Offermann. Nachweis und Bestimmung des Rhodans im schwefelsauren Ammonium<sup>5)</sup>. — Man zieht das feste Salz mit absolutem Alkohol aus und prüft das Filtrat mit Eisenchlorid. Behufs der Bestimmung des Rhodans wird das Ammoniumsulfat mit Methyl- oder Aethylalkohol extrahiert und die Lösung untersucht, und zwar entweder colorimetrisch oder maßanalytisch mit Silberlösung oder durch Bestimmung des Stickstoffs im Verdampfungsrückstande nach Kjeldahl oder endlich durch Oxydation des Rückstandes mit Brom und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure.

Brt.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 571. — <sup>2)</sup> JB. f. 1889, S. 2434. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 346. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, I, 578; Journ. de Pharm. et de Chimie 27, 190—193. — <sup>5)</sup> Biederm. Centr. 22, 507.

**Harn.** — E. Freund und G. Toepfer. Bestimmung der Chloride im Harn<sup>1)</sup>. — Verfasser wenden das Mohr'sche Verfahren der Chlorbestimmung auf den Harn an, nachdem sie zuvor dem Harn  $\frac{1}{10}$  Vol. einer Mischung von 3 Proc. Essigsäure und 10 Proc. essigsaurem Natron zusetzen. Dieser Zusatz verhindert die Fällung der Urate und Xanthinbasen. *Vt.*

A. Nicolle. Ueber die Bestimmung des Gesamtbroms im Harn<sup>2)</sup>. — Man versacht 50 ccm Harn mit 2 g Kaliumhydroxyd bei Rothgluth, löst den Rückstand in Wasser, filtrirt, setzt Schwefelsäure und Kaliumbichromat dazu und destillirt das frei gewordene Brom in eine mit Jodkaliumlösung gefüllte Vorlage. Dann titirt man das frei gewordene Jod. *Vt.*

E. Freund. Zur Bestimmung von einfach saurem neben zweifach saurem Phosphat im Harn<sup>3)</sup>. — E. Freund titirt die Gesamt-Phosphorsäure mit Uranacetat, dann fällt er die einfach sauren Phosphate mit Chlorbaryum und titirt im Filtrat die zweifach sauren Phosphate. *Vt.*

Lee K. Frankel. The detection of lead in urine<sup>4)</sup>. — Verfasser theilt seine Untersuchungen bezüglich der Abscheidung des Bleies im Urin mit. Auch elektrolytisch läßt es sich daraus abscheiden, zuvor zerstört er aber die organische Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Bei Gegenwart organischer Substanzen wird durch den Strom kein Superoxyd abgeschieden. Das Blei, meint der Verfasser, ist an organische Säuren so stabil gebunden, daß durch einen Strom von gewöhnlicher Stärke keine Trennung eintreten kann. *Vt.*

Vitali. Nachweis von Chloroform im Urin<sup>5)</sup>. — Maréchal hat vorgeschlagen, durch den fraglichen Urin einen Luftstrom und diesen dann durch eine rothglühende Porcellanröhre zu leiten. Das dampfförmig aufgenommene Chloroform wird dabei zersetzt und beim Passiren einer Silberlösung das Chlor als Chlorsilber zurückgehalten. Bréaudat hat nach dieser Methode 30 Proben von Harn von chloroformirten Personen untersucht und konnte in keinem Falle auch nur eine Trübung der Silberlösung wahrnehmen. Vitali hat nun die Maréchal'sche Methode insofern modificirt, als er an Stelle des Luftstromes einen Wasserstoffstrom anwandte. Hierdurch wird das Chloroform aufgenommen

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 632; Ref.: Centr. f. klin. Medicin 1892, S. 801. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 1032; Journ. de Pharm. et de Chimie [5] 28, 298—301. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 513; Ref.: Centralbl. f. d. medic. Wissenschaften 1892, S. 669. — <sup>4)</sup> Chem. News 68, 5. — <sup>5)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 480—481.

und liefert das darin enthaltene Chlor beim Verbrennen Salzsäure. Hält man ein Messingdrahtnetz in die Flamme, so färbt sich dieselbe blaugrün in Folge des gebildeten Chlorkupfers. Saugt man das Verbrennungsproduct durch ammoniakalisches Wasser, so nimmt dieses durch das Kupfer eine blaue Farbe an, wenn der zu prüfende Urin chloroformhaltig war. Vitali hat auf diese Weise 18 Urinproben von chloroformirten Personen geprüft, nur in einem Falle war Blaufärbung der Wasserstofflamme, nie aber eine Färbung des Ammoniakwassers bemerkbar. Aus diesen, sowie aus weiteren Versuchen schließt der Verfasser, dafs nach der Chloroformnarkose Chloroform sich nicht immer im Urin findet. Die gefundenen Mengen sind sehr gering. Die Urine zeigen, unabhängig von der Anwesenheit von Chloroform, reducirende Eigenschaften, die der Glycose nicht zugeschrieben werden können. Manchmal findet sich in dem Urin Chlor in organischer Bindung, aber unbekannter Form. Trichlormethyl- oder Trichloräthylglycuronsäure scheint es jedoch nicht zu sein. *Tr.*

R. Supino. Zur Bestimmung des Acetons im Harn<sup>1)</sup>. — Nach R. Supino destillirt man behufs Bestimmung von Aceton den Harn, setzt dem Destillat Natronlauge und Jodkalium zu, dann weiter Alkali bis zur Entfärbung, schüttelt das gebildete Jodoform mit Aether aus, läfst den Aether verdunsten, löst in Alkohol und kocht mit Natronlauge 20 Minuten am Rückfluskühler zur Umwandlung des Jods in Natriumjodid. Dann wird der Alkohol abdestillirt, angesäuert und mit Silberlösung titirt. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung zeigt 1,93 mg Aceton an. *Vt.*

B. Guillaume-Gentil. Nachweis des Traubenzuckers im Harn<sup>2)</sup>. — Für den qualitativen Nachweis des Traubenzuckers im Harn existiren 16 Methoden, deren Vor- und Nachtheile der Verfasser eingehend erörtert. Er kommt dann zu dem Schluss, dafs man am sichersten geht, wenn man zuerst den Harn mit Fehling'scher Lösung prüft, dann die Methoden von Nylander und Rübner verwendet und zuletzt noch einen Gährversuch macht. *Vt.*

Neumann Wender. Die Fehlerquellen beim Nachweis von Zucker im Harn<sup>3)</sup>. — Die Fehlerquellen können nach Verfasser sein: 1. Fehler der Methoden selbst. 2. Fehler, die durch normale oder anormale Harnbestandtheile veranlaßt sind.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 515; Ref. a. Rivista generale italiana 1892, Nr. 11. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 338; nach Schweizer Wochenschr. Pharm. 31, 225—228, 237—241. — <sup>3)</sup> Pharm. Post 26, 573—574, 585—586, 614—626; Ref. a. Chem. Centr. 65, I, 235—236, 306.



3. Fehler, die durch Arzneimittel bedingt sind. 4. Fehler durch zufällig in den Harn gelangte Verunreinigungen. Da gegen Diabetes eine große Anzahl von Arzneistoffen verordnet werden kann, so verlangt Verfasser, um durch Arzneistoffe bedingte Täuschungen zu beseitigen, daß dem Chemiker von Seiten des Arztes über eventuell verabreichte Arzneien Mittheilung gemacht wird, und daß stets eine Durchschnittsprobe des in 12 oder 24 Stunden ausgeschiedenen Harnes zur Untersuchung eingeliefert wird.

1. Fehler der Methoden. Man arbeite mit völlig klaren, entfärbten Harnen in großen Polarisationsapparaten, ferner müssen die zum qualitativen Nachweis verwandten Reagentien stets frisch bereitet sein.

2. Fehler in Folge der Gegenwart anderer normaler oder anormaler Harnbestandtheile. Harnstoff z. B. veranlaßt nur beim polarimetrischen Nachweis eine Störung durch Verminderung der Rotation, in sehr verdünnten Zuckerlösungen ist der Harnstoff jedoch ohne Einfluß. Bei Reductionsmethoden kann Ammoniak als Zersetzungsproduct des Harnstoffs störend wirken, da es Kupferoxydul löst, Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Sarkin und Xanthin reduciren alkalische Kupferlösung. Die selten vorkommende Glycuronsäure liefert mit Phenylhydrazin gelbe Nadelchen, die mit Phenylglycosazon verwechselt werden können. Ferner giebt Diazobenzolsulfosäure mit Aceton und Acetessigsäure ähnliche Reactionen wie mit Dextrose. Glycuronsäure und Milchzucker drehen nach rechts.

3. Fehler durch störende Einwirkung von Arzneimitteln. Chloroform, Chloralhydrat und Chloralamid bewirken Reduction von Kupfer- und Wismuthlösungen und Linksdrehung des Harnes. Aehnlich verhält sich Salol und Salicylsäure. Antipyrin verursacht im Harn oft nur eine störende gelbe bis blutrothe Farbe, hat aber auf das Drehungsvermögen keinen Einfluß, auch wirkt es nicht reducirend. Antifibrin wirkt ähnlich dem Chloroform; Phenacetin und Thallin wirken reducirend. Schon 1,5 g Saccharin bringt die Trommer'sche Probe zum Verschwinden. Dulcin ist ohne Einfluß auf die Zuckerreactionen, Alkaloide sind, weil meistens optisch activ, beim Zuckernachweis zu berücksichtigen.

Tr.

C. Kistermann. Ueber den positiven Werth der Nylander'schen Probe nebst Bemerkungen über das Phenylhydrazin als Reagens auf Traubenzucker im menschlichen Harn<sup>1)</sup>. — Verfasser hat 261 pathologische Harne untersucht und erhielt bei 13 Proben mit dem Nylander'schen Reagens (alkalische Lösung von

<sup>1)</sup> Centr. f. med. Wissensch. 31, 50—51; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 444.

Wismuthsubnitrat) eine unzweifelhaft positive Reaction, die durch vorherige Behandlung des Harnes mit Hefe nicht verschwand, also nicht von Traubenzucker herrühren konnte. 25 normale Harnen gaben in sechs Fällen gleichfalls ein positives Resultat, obwohl Traubenzucker nicht anwesend war. Man kann daher nur, wenn das Nylander'sche Reagens ein negatives Resultat liefert, auf die Abwesenheit von Zucker schließen. Verfasser glaubt, daß vielleicht die Gegenwart von Glycuronsäure die Reaction bedingt hat, wo Zucker abwesend war. Die Phenylhydrazinprobe hält Verfasser für eine kleine Menge von Zucker nicht für entscheidend. Bei der Probe mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat schlägt Verfasser vor, zweifelhafte Harnen erst fünfmal zu verdünnen und dann erst die Probe auszuführen. *Tr.*

C. Kistermann. Nachweis von Zucker im Harn<sup>1)</sup>. — Die Phenylhydrazinprobe giebt auch in nicht zuckerhaltigem Harn einen Niederschlag. Kistermann empfiehlt, fünfmal verdünnten Harn anzuwenden, wo bei Anwesenheit von Zucker nadelförmige Krystalle des Hydrazons entstehen. Frank<sup>2)</sup> glaubt, es komme hauptsächlich auf die Structur der Krystalle an. Er läßt 5 ccm Harn, 0,5 g salzsaures Phenylhydrazin und 1 g Natriumacetat 20 Minuten am kochenden Wasserbade, dann drei bis vier Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Bei Gehalt von mindestens 0,1 Proc. Zucker entstehen wohl ausgebildete Nadeln. Andere Arten von Ausscheidungen, wie Stechapfelformen, Rosetten, Büschel, kurze Nadeln, Plättchen oder Tröpfchen lassen nicht auf Zucker schließen. *Vt.*

Max Jolles. Ueber die Centrifuge im Dienste der Harnuntersuchung, sowie über einige neue Harnuntersuchungsmethoden<sup>3)</sup>. — Verfasser hält die Centrifuge auch bei Motorbetrieb zur Abkürzung chemischer Processe, vor Allem wenn es sich um Quantitätsbestimmung handelt, nicht für geeignet, wohl aber zweckmäßig bei Sedimentuntersuchungen. Von den verschiedenen Zuckerbestimmungsmethoden zieht Verfasser die Phenylhydrazinmethode den anderen vor. *Tr.*

A. Jolles. Ueber die Fehlerquellen der polarimetrischen Zuckerbestimmung des Harnes nach Einführung von Benzosol<sup>4)</sup>. — Verfasser warnt davor, den Harn eines Patienten, der Benzosol

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 634; Ref. nach Deutsches Arch. f. klin. Medicin 50, 423. — <sup>2)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 1893, S. 255. — <sup>3)</sup> Pharm. Post 26, 2–5; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 580. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, I, 668; Ref.: Wien. med. Pr. 1893, Nr. 9.

genossen hat, der also die Guajacolreaction giebt, polarimetrisch auf Zucker prüfen zu wollen, da das Benzosol eine Linksdrehung an und für sich hervorruft, die die Rechtsdrehung verdecken kann.

Vt.

Neumann Wender. Methylenblau zum Nachweis und zur Bestimmung von Zucker im Harn<sup>1)</sup>. — Neumann Wender schlägt Methylenblau für die qualitative und quantitative Zuckerbestimmung im Harn vor. Durch die geringste Menge Dextrose wird Methylenblau zur farblosen Leukoverbindung reducirt. Verfasser beschreibt eingehend die Mengenverhältnisse, die eingehalten werden sollen.

Vt.

A. Petit und L. Monfet. Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn<sup>2)</sup>. — A. Petit und L. Monfet erhitzen 10 ccm Harn mit 5 ccm rauchender Schwefelsäure und etwas Quecksilber. Dann wird erkalten gelassen, Wasser zugesetzt, mit Natronlauge neutralisirt und mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Die Flüssigkeit wird auf 50 ccm verdünnt, davon 10 ccm in ein Quecksilberureometer filtrirt und 20 ccm einer Lösung aus 10 ccm Brom, 90 ccm Seifensiederlauge und 75 ccm Wasser zugesetzt. Der Stickstoff wird in bekannter Weise volumetrisch bestimmt.

Vt.

W. Camerer. Versuche über die Methode der Harnstoffbestimmung nach Hüfner<sup>3)</sup>. — Eingehende Versuche erwiesen, daß man die nach Hüfner's Vorschrift dargestellte Lauge ohne jedes Bedenken auch zu den feinsten Untersuchungen zweimal verwenden kann, wodurch man Zeit- und Geldersparnis gewinnt. Die Differenz betrug nur  $\pm 0,4$  Proc. des mit frischer Lauge gefundenen Werthes. — Verfasser weist ferner darauf hin, daß man, falls man zur Trocknung des Apparates Alkohol und Aether verwendet, zu hohe Resultate erhält. Allerdings wird man bei der Hüfner'schen Methode wohl selten in die Lage kommen, den Apparat mit Alkohol und Aether zu trocknen, da man ja meist genügende Mengen Urin zur Verfügung hat, um damit den Apparat ausschwenken zu können, jedoch sind vielleicht die großen Differenzen einzelner Autoren auf diese Fehlerquelle zum Theil zurückzuführen. — Versuche mit einem künstlichen Urin, der in 100 ccm 0,6539 g Harnstoff, 0,0475 g Chlorammonium, 0,0254 g Harnsäure und 0,0330 g Kreatin enthielt, ergaben eine viel geringere procentische Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Gesamtstickstoff, als bei wirklichem Harn. Die Ursache davon

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 670; nach Pharm. Post 26, 393—397. — <sup>2)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 632. — <sup>3)</sup> Zeitschr. f. Biol. 29, 239—246.

liegt zum Theil an der weit langsameren Gasentwicklung in der klebrigen Flüssigkeit des natürlichen Urins, der, besonders wenn er geringe Mengen Eiweiß enthält, Neigung zur Schaumbildung hat, wodurch das Aufsteigen der Gasblasen sehr beeinträchtigt wird. — Versuche mit gezuckertem Urin und mit gezuckerter Harnstofflösung ergaben ein kleines Plus. — Zum Schlufs betont Verfasser, dafs bei der Ermittlung der Differenz zwischen Gesamtstickstoff und Harnstoffstickstoff vor Allem die Hüfner'sche Methode sich bewährt hat. *Rh.*

W. Camerer. Entgegnung auf ein Referat betreffend Harnsäurebestimmung und die Differenz zwischen Gesamtstickstoff und Hüfner-Stickstoff<sup>1)</sup>. — Die Entgegnung richtet sich gegen ein Referat, das über des Verfassers Abhandlung „Gesamtstickstoff, Harnstoff, Harnsäure und Xanthinkörper im menschlichen Urin“ in dem Jahresbericht von Salkowski und Munk für physiologische Chemie 1891 erschienen ist. Verfasser weist den von dem betreffenden Referenten gemachten Einwurf zurück, dafs in dem bei der Bestimmung der Harnsäure erhaltenen Silberniederschlag Ammoniak zurückgehalten werde. Ferner hebt Verfasser hervor, dafs die von ihm angegebenen Zahlen betreffend die stickstoffhaltigen Substanzen *aufser* Harnstoff im Harn mit denen von Pflüger unter gleichen Bedingungen vollständig übereinstimmen, was aus dem Referat nicht recht ersichtlich ist. *Rh.*

J. J. D. Hinds<sup>2)</sup> giebt ein verbessertes Ureometer an. Es soll die Nachtheile des Doremus'schen vermeiden, bei dem man aus der Pipette unmöglich genau 1 ccm Harn einfliefsen lassen kann, und bei dem immer einige Blasen Stickstoff aus der Kugel entweichen. Die Mefsröhre für den Stickstoff wird durch eine kurze Hahnöhre mit einer 2 ccm-Röhre, die in 0,1 ccm getheilt ist, verbunden. Diese Röhre nimmt bis in die Hahnbohrung den Harn auf, während in den übrigen Theil des Apparates, wie gewöhnlich, das Reagens gegeben wird. *Ps.*

Walter Colquhoun. Bestimmung von Harn<sup>3)</sup>. — Verfasser beschreibt seinen Apparat, der aus einer Bürette besteht, in welcher der Harn mit unterbromigsaurem Natrium behandelt und aus dem Volumen des abgeschiedenen Stickstoffs die Harnstoffmenge direct an der Bürette abgelesen wird. *Tr.*

J. J. Abel und E. Drechsel. Der Nachweis der Carbinsäure im Harn<sup>4)</sup>. — Frischer Harn wird behufs Nachweis der

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Biol. 29, 233–238. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 650–651. — <sup>3)</sup> Chem. News 67, 123–124. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 513; Ref. aus Arch. f. Physiol. 1891, S. 236 von Du Bois-Reymond.

Carbaminsäure nach J. J. Abel und E. Drechsel mit Kalkmilch gerührt, 5 bis 10 Minuten geschüttelt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Chlorcalcium und krystallisirtem Calciumcarbonat 15 Minuten lang geschüttelt, die Flüssigkeit in das dreifache Volumen Alkohol von 0° filtrirt und der Niederschlag mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Carbaminsäure ist darin als Kalksalz enthalten. Dieser Niederschlag zeigt die Eigenschaften des carbaminsauren Kalkes: Löslichkeit in Wasser, Trübung der klaren Lösung durch Ausfällen von Calciumcarbonat und Bildung eines pulverigen Niederschlages nebst Ammoniakentwicklung beim Aufkochen. *Vt.*

J. Kreidl. Bestimmung der Harnsäure<sup>1)</sup>. — Verfasser hat die Huppert'sche Methode insofern modificirt, daß er zur Harnsäurelösung einen mäßigen Ueberschuß von Natronlauge, dann bis zur schwachen Gelbfärbung  $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung zufügte, nach dreiviertel Stunden mit Salzsäure ansäuerte und das von der Harnsäure nicht gebundene Jod mit  $\frac{1}{30}$ -Normal-Natriumthiosulfat und Stärke zurücktitrirte. Der in frischen Lösungen ermittelte Jodgehalt nahm mit der Dauer des Stehens der Lösungen ab und sank nach vier Tagen auf Null. Der Grund hierfür ist die Zersetzung der Harnsäure durch die in der Luft befindlichen Keime. In steriler Atmosphäre blieb der Jodverbrauch constant. Beim Kochen der Harnsäurelösung an der Luft trat ebenfalls Zersetzung ein, dieselbe unterblieb jedoch in Stickstoff- oder Kohlensäureatmosphäre. Auch harnsaures Kalium wird in heißer Lösung zersetzt, überschüssiges Alkali bewirkt die Zersetzung schon in der Kälte, rascher in der Wärme, zumal bei Anwesenheit von Luft. Analog wirkt überschüssiges Natriumcarbonat. *Tr.*

G. Rüdel. Zur Kenntniss der Lösungsbedingungen der Harnsäure<sup>2)</sup>. — G. Rüdel fand, daß Harnstoff die Lösung von Harnsäure befördert. 1000 ccm einer 2 proc. Harnstofflösung halten 0,529 g, die gleiche Menge einer 10 proc. Lösung über 2 g Harnsäure in Lösung. Die lösende Wirkung des Harnstoffs wird durch Säurezusatz beschränkt und endlich aufgehoben. Das Säureoptimum bei 2 proc. Harnstofflösung (das Verhältniss des normalen Harnes) beträgt  $\frac{1}{55}$  bis  $\frac{1}{70}$  des Volumens an concentrirter Salzsäure. Aber selbst dann bleibt noch  $\frac{1}{7}$  der Gesammt-Harnsäure gelöst. *Vt.*

<sup>1)</sup> Centr. f. med. Wissenschaft. 1893, S. 742—743; Ref. a. Chem. Centr. 65, I, 115. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 515; Ref. aus Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 30, 469.

M. Arthaud. Bestimmung von Harnsäure mittelst Kupferhyposulfit<sup>1)</sup>. — M. Arthaud stellt zur Bestimmung der Harnsäure zwei Lösungen her: A. 14,84 g  $\text{CuSO}_4$  und Spuren Weinsäure im Liter; B. 80 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 160 g Seignettesalz und etwas Phenol im Liter. Man mischt 2 Thle. A. mit 8 Thln. B. zu einer Lösung, von der 10 ccm 0,02 g Harnsäure als Kupferurat fällen. *Vt.*

Carl Wulff. Zum Nachweis der Harnsäure in den Organen<sup>2)</sup>. — Um Harnsäure neben Xanthin nachzuweisen, erwärmt man das vorliegende Product mit verdünnter Salpetersäure (100  $\text{H}_2\text{O}$  auf 5  $\text{HNO}_3$  vom spec. Gew. 1,4). Harnsäure wird dadurch oxydirt und macht sich durch Entwicklung von Gasblasen bemerkbar, während das Xanthin nicht angegriffen wird. Dann macht man die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch und fällt das Xanthin mit Silbernitrat als Xanthinsilber,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}_2\text{O}$ , heraus, das auf einem gewogenen Filter gewogen werden kann. *Vt.*

Adolf Jolles. Ueber den Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn<sup>3)</sup>. — Adolf Jolles beschreibt eine Methode, um noch bei 0,1 Proc. Galle im Harn mit Sicherheit den Gehalt an Gallenfarbstoff constatiren zu können. 50 ccm Harn werden in einem Cylinder mit wenig verdünnter 10 proc. Salzsäure, Chlorbaryum im Ueberschuss und 5 ccm Chloroform geschüttelt. Dann läßt man absitzen und pipettirt das Chloroform sammt dem entstandenen Niederschlag in ein Reagensglas und verdampft das Chloroform auf dem Wasserbade. Der deutlich gelb gefärbte Rückstand giebt dann mit concentrirter Salpetersäure die charakteristischen grünen und blauen Farbenringe. *Vt.*

O. Rosenbach. Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn<sup>4)</sup>. — Gallenfarbstoffhaltiger Harn färbt sich nach O. Rosenbach bei Zusatz einiger Tropfen einer 5 proc. Harnsäurelösung grün. *Vt.*

A. Studensky. Zur Frage der quantitativen Bestimmung des Urobilins im Harn<sup>5)</sup>. — Studensky schüttelt das Urobilin durch Chloroform bei Gegenwart von  $\text{CuSO}_4$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aus und vergleicht colorimetrisch die gefärbte Lösung mit einer von bekanntem Gehalt. *Vt.*

Heinrich Rosin. Eine empfindliche Probe für den Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn<sup>6)</sup>. — Da die Tiedemann-Gmelin'sche Probe gerade in solchen Fällen versagt, in denen

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 295. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 17, 634. —

<sup>3)</sup> Dasselbst 18, 545. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 515; Ref. aus Deutsche med. Wochenschr. 1892, Nr. 17. — <sup>5)</sup> Chem. Centr. 64, II, 668; nach Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 501–502. — <sup>6)</sup> Berl. klin. Wochenschr. 30, 106–107; Ref. aus Chem. Centr. 64, I, 368–369.

man über die Anwesenheit von Gallenfarbstoff im Zweifel ist, und dieser Fall auch eintritt, wo man die Modification von Fleisch oder Masset, Kaliumnitrat und Schwefelsäure anstatt der Salpetersäure, anwendet, so schlägt Verfasser zum Nachweis von Bilirubin im Harn Jod vor, wodurch das Bilirubin zu Biliverdin oxydirt wird. Man verwendet eine Jodtinctur aus 10 Thln. Tinctur und 100 Thln. Alkohol und schichtet diese verdünnte Jodlösung im Reagensglase über den zu prüfenden Harn. Tritt sofort oder nach einer Minute eine grasgrüne Färbung an der Schichtungsstelle auf, so ist die Anwesenheit von Gallenfarbstoff erwiesen, während bei Abwesenheit desselben an der Schichtungsfläche nur eine einfache Entfärbung des gelben Harnfarbstoffs eintritt. *Tr.*

A. E. Garrod. Vorkommen und Entdeckung von Hämatoporphyrin im Harne<sup>1)</sup>. — Das Hämatoporphyrin wird entweder nach Salkowski mit alkalischer Chlorbaryumlösung gefällt oder der Harn wird mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, der Phosphatniederschlag mit Wasser ausgewaschen, dann mit schwefelsäurehaltigem Alkohol übergossen, mit Wasser und Chloroform geschüttelt, welch' letzteres verunreinigende Farbstoffe aufnimmt. Die Lösungen des Hämatoporphyrins zeigten die bekannte rothe Farbe. Sowohl im Harn Gesunder wie Kranker wurde nach letzterer Methode Hämatoporphyrin gefunden; die Baryt- oder Bleifällung versagte oft. *Vt.*

Rosin. Ueber das Urorosein<sup>2)</sup>. — In kleiner Menge findet es sich im normalen, in größerer im kranken Harn. Harn wird mit Thierkohle entfärbt und mit Salzsäure und Chlorwasser versetzt, dann auf 70° erwärmt. Durch Amylalkohol läßt es sich isoliren. Es ist eine Säure, die farblose Salze bildet. *Vt.*

A. Ollendorf. Ueber die praktische Bedeutung einiger neuer Eiweißproben<sup>3)</sup>. — Von Zouchlos sind folgende Eiweißreagentien vorgeschlagen worden. 1. Eine Mischung von 1 Thl. Essigsäure mit 6 Thln. einer 1 proc. Quecksilberchloridlösung. 2. Eine Mischung von 100 ccm 10 proc. Rhodankaliumlösung mit 20 ccm Essigsäure. 3. Eine Mischung von gleichen Theilen Bernsteinsäure und Rhodankalium. Nach Versuchen des Verfassers ist das erstgenannte Reagens unsicher, wenig bequem und nicht empfindlich genug. Das zweite Reagens ist brauchbar und gestattet noch den Nachweis von 0,005 Proc. Eiweiß. Es ist aber unsicher, da

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 799; Ref.: Centr. f. med. Wissensch. 1893, S. 195—196.

— <sup>2)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 516. — <sup>3)</sup> Rep. Pharm. 4, 28; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 158.

der entstehende Niederschlag mit Propepton verwechselt werden kann. Das dritte Reagens zeigt noch 0,007 Proc. Eiweifs an, ist genügend sicher und bequem zu verwenden. *Tr.*

Karplus. Zur Essigsäureferrocyankaliumreaction im Harn (Schäffer's Nitritreaction)<sup>1)</sup>. — Verfasser hat die eigenthümliche Gelbfärbung, die sehr häufig auf Zusatz von Ferrocyankalium und Essigsäure bei der Eiweifsprobe im Harn auftritt und für die man keine Erklärung hat, näher zu ergründen gesucht. Er fand bei seinen Untersuchungen, daß die Gelbfärbung, die bei der Eiweifsprobe des Harnes zuweilen auftritt, durch die Anwesenheit von Nitriten bedingt ist. Ikterische Harne, frisch auf Nitrite geprüft, gaben ein negatives Resultat. Als Verfasser ikterische Harne, die einige Stunden gestanden hatten, mit Essigsäure versetzte, wurden einige grün; als der Gallenfarbstoff aus den Harnproben, die mit Essigsäure grüne Färbung zeigten, mittelst Kalkmilch entfernt war, zeigten diese Proben die Nitritreaction. Will man aus dem Grünwerden eines ikterischen Harnes nach Säurezusatz auf Biliparcin schliessen, so muß man sich vorher erst überzeugen, daß der Harn keine Nitrite enthält. Patienten, die Jodnatrium genommen hatten, gaben Harne, bei denen das Freiwerden von Jod immer mit dem Vorhandensein von Nitriten zusammentraf. Das vom Verfasser beschriebene Harnbacterium, das aus Neutralschwefel Schwefelwasserstoff und wahrscheinlich auch Methylmercaptan entwickelt, vermag auch Nitrate in Nitrite zu verwandeln. *Tr.*

Eduard Spiegler. Weitere Mittheilungen über eine empfindliche Reaction auf Eiweifs im Harne, nebst einigen Bemerkungen über Eiweiffsausscheidung bei Gesunden<sup>2)</sup>. — Verfasser hat früher (Chem. Centr. 63, I, 546) eine Vorschrift für ein Reagens auf Eiweifs veröffentlicht. Das Reagens besteht aus einer weinsäurehaltigen Sublimatlösung, der zur Erhöhung ihres specifischen Gewichtes Zucker zugesetzt wird, um ein Ueberschichten mit Harn zu ermöglichen. Verfasser empfiehlt nun, an Stelle des Zuckers Glycerin zuzufügen, da dadurch die Haltbarkeit des Reagens bedeutend erhöht wird. Ein Eiweifsgehalt von 1:250 000 soll nach dem Ueberschichten durch das Auftreten eines weissen Ringes an der Berührungsstelle noch erkennbar sein. Dieselbe Reaction wie Eiweifs giebt Propepton; Pepton dagegen nicht. Enthält der Harn Jod, so ist das Reagens nicht brauchbar; durch anwesende

<sup>1)</sup> Centr. f. klin. Med. 14, 577—581; Ref. aus Chem. Centr. 64, II, 496—497. — <sup>2)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 343; Chem. Centr. 64, I, 368.



Bromsalze wird die Reaction nicht beeinflusst. Mucin wird vorher durch Ansäuern des Harnes mit Essigsäure und folgende Filtration entfernt. Die noch zurückbleibenden äußerst kleinen Mucinmengen wirken nicht störend. Zuweilen findet man, daß auch der Organismus ganz gesunder Menschen sehr geringe Eiweismengen ausscheidet, die man durch die Essigsäure-Ferro-Cyankaliumprobe nicht mehr nachweisen kann. *Mt.*

R. Vas. Nachweis von Eiweifs im Harn<sup>1)</sup>. — Verfasser<sup>1)</sup> prüfte die Empfindlichkeit der verschiedenen Eiweifsreactionen:

	zeigt noch Eiweifs an:
Trichloressigsäure . . . . .	0,002 Proc.,
die Kochprobe . . . . .	0,005 "
die Essigsäurekochsalzprobe . . . . .	0,005 "
Ferrocyankalium und Essigsäure . . . . .	0,0025 "
Bittersalz-Salpetersäuremischung . . . . .	0,015 "
Essigsäure und Rhodankalium . . . . .	0,004 "
Salzsäure und Chlorkalk . . . . .	0,01 "
Essigsäure und Sublimat . . . . .	0,06 "

Als besonders empfindlich bezeichnet Vas die Probe mittelst Essigsäure und Rhodankalium. O. Rosenbach<sup>2)</sup> setzt dem Harn tropfenweise 5 proc. Chromsäurelösung zu, wobei Eiweifs in Flocken sich abscheidet. E. Spiegler<sup>3)</sup> arbeitet mit Glycerinsublimatlösung. (Empfindlichkeit: 1:250000.) *Vt.*

G. Guérin. Prüfung von eiweifshaltigem Harn mittelst Chromsäure<sup>4)</sup>. — Um Harn auf Eiweifs zu prüfen, verfährt G. Guérin wie folgt. Zu 5 bis 6 ccm Harn setzt man tropfenweise eine 10 proc. Lösung von CrO<sub>3</sub> zu. Im Fall Albumin da ist, entsteht ein Niederschlag, der beim Erwärmen nicht verschwindet. Nach internem Gebrauch von Copaiva, Terpentin, Theer etc. entstehen auch bei dieser Probe Niederschläge, die sich jedoch in Alkohol lösen. Die Reaction gestattet, 2 mg in 100 ccm nachzuweisen. *Vt.*

Biesenthal. Ueber den Nachweis von Piperazin im Harn und Unterscheidung der mit Pikrinsäure erhaltenen Fällung von Eiweifs<sup>5)</sup>. — Bezugnehmend auf eine Arbeit von Roerig (Ther. Monatsh. 1893, S. 117), wonach in zwei Fällen nach Piperazingebrauch Eiweifs im Harn aufgetreten sei, was Roerig aus einer mit Pikrinsäure erhaltenen Fällung schloß, zeigt Verfasser, daß

<sup>1)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 517. — <sup>2)</sup> Ungar. Archiv f. Medicin 1892, Nr. 2. — <sup>3)</sup> Deutsche med. Wochenschr. 1892, Nr. 17. — <sup>4)</sup> Centr. f. klin. Medicin 1893, S. 49. — <sup>5)</sup> Rep. Chemikerzeit. 17, 113; nach J. Pharm. Chim. [5] 27, 362. — <sup>6)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 447.

Roerig nicht Eiweifs, sondern Piperazin mittelst Pikrinsäure im Harn nachgewiesen habe. Pikrinsäure giebt noch in wässriger Piperazininlösung (1:20000) eine deutliche Fällung. Da Piperazin den Organismus unzersetzt passirt, so mufs es sich im Harn mit Pikrinsäure durch eine starke Fällung zu erkennen geben. Die chemische Fabrik vorm. E. Schering theilt mit, dafs nach Einnahme von  $1\frac{1}{2}$  g Piperazin im Harn nach drei bis vier Stunden eine starke Fällung mit Pikrinsäure entsteht, und dafs diese aus dem Harn erhaltene Fällung nicht Eiweifspikrat, sondern Piperazinpikrat darstellt. Dafs Piperazinpikrat vorlag, wurde durch einige Reactionen, sowie durch die Krystallform bestätigt. Um Eiweifs neben Piperazin nachzuweisen, kann man Essigsäure verwenden. Verfasser hat die Versuche sowohl mit 2 proc. Pikrinsäure, wie mit der Efsbach'schen Lösung (1 g Pikrinsäure, 2 g Citronensäure auf 1000 g Wasser) wiederholt und bestätigt obige Erscheinungen. Am einfachsten kann man Eiweifs von Piperazin dadurch unterscheiden, dafs Eiweifs im sauren Urin beim Erhitzen coagulirt wird und die Coagula in der Hitze und Kälte bleiben, während der krystallinische Niederschlag von Piperazinpikrat bei Zusatz der Pikrinsäure zu Piperazin zwar erscheint, beim Erhitzen jedoch verschwindet und erst beim Erkalten der Lösung wieder auftritt.

*Tr.*

Carl Alexander. Ueber die Unbrauchbarkeit der Salpetersäure-Alkoholprobe zur Differentialdiagnose zwischen Eiweifs und Harzsubstanzen im Harn<sup>1)</sup>. — Nach den Versuchen des Verfassers ist gefällttes Acidalbumin im Harn unter gewissen Verhältnissen in Alkohol ganz klar löslich, selbst bedeutendere Eiweifsmengen können sich so der Beobachtung entziehen. Darum ist die Salpetersäure-Alkoholprobe ohne jeden Werth für die Unterscheidung von Eiweifs und Harzsäuren im Harn, aber auch die anderen Eiweifsproben, wie Erhitzen zum Kochen, die Essigsäure-Ferrocyankalium- bzw. Rhodankaliumprobe, versagen beim Gebrauch von balsamischen Mitteln, wie Copaivabalsam und Sandelholzöl, die heutzutage bei Blasenkatarrhen etc. viel Anwendung finden. Verfasser empfiehlt zum sicheren Nachweis von Eiweifs, Harzsäuren und auch Mucin, drei Reagensgläser mit je 8 bis 10 ccm des zu prüfenden Harnes zu füllen. In das erste giefst man zwei bis drei Tropfen Salzsäure; eine auftretende Trübung ist durch Harzsäure bedingt. Man erhitzt nach weiterem Salzsäurezusatz und überzeugt sich von der Gegenwart von Harz-

<sup>1)</sup> Deutsche med. Wochenschr. 19, 323—325.

producten durch die dabei entstehende, mehr oder weniger intensive Farbenreaction [vergl. dazu H. Quincke<sup>1)</sup> u. Le Nobel<sup>2)</sup>]. In das zweite Glas giebt man etwas Essigsäure; bei Gegenwart von Mucin löst sich der hierbei ausfallende Niederschlag auch auf weiteren Zusatz von Essigsäure nicht auf. Die dritte Harnprobe erhitzt man und setzt dann  $\frac{1}{3}$  Vol. Salpetersäure hinzu, eine dabei entstehende Trübung zeigt Eiweifs an. Zur Controle kann man noch die Aetherausschüttelungsmethode nach Ansäuern des Harnes mit Essigsäure verwenden, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dafs die unterhalb der klaren Aetherschicht sich befindenden Eiweifsflocken auch Mucin mit enthalten. — Verfasser weist noch darauf hin, dafs es den Anschein hat, als ob nicht die Harzsäuren, sondern gewisse Umwandlungsproducte der eingenommenen Balsamica die betreffenden Farbenreactionen im Harn veranlassen, und erwähnt zum Schlufs die Beobachtungen verschiedener Forscher, nach denen Eiweifs unter gewissen Bedingungen, z. B. nach starken Muskelanstrengungen, auch im normalen Harn vorkommt. *Rh.*

K. Hottinger. Schätzung des Eitergehaltes des Harnes<sup>3)</sup>. — Den Eitergehalt des Harnes bestimmt K. Hottinger durch Zählung der Eiterzellen mittelst des Thoma-Zeifs'schen Blutkörper-Zählapparates. Bei starkem Eitergehalt wird der Harn mit 3 proc. Kochsalzlösung verdünnt. Letzteres ist der Fall bei einem Gehalt von mehr als 40000 Eiterzellen im Cubikmillimeter. *Vt.*

Ferdinand Winkler und Isidor Fischer. Ueber die Verwendung des galvanischen Stromes zur Untersuchung der Secrete und Excrete<sup>4)</sup>. — Um ein zu mikroskopischen Untersuchungen brauchbares Harnsediment zu gewinnen, wenden Winkler und Fischer den elektrischen Strom an. An den Polen einer Batterie werden zwei gewöhnliche Eisendrähte eingeschaltet und in einen mit dem Harn gefüllten Kolben eingetaucht. Im Halse des Kolbens bildet sich unter dem entstandenen Schaum eine trübe Schicht, aus welcher mit einer Pipette das Sediment gewonnen wird. Bei der Untersuchung von Sputum wird es mit Natronlauge verflüssigt. Fäces verdünnt man mit 5 proc. Carbol-säure. *Wr.*

**Kohlehydrate.** — E. Hotter. Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der in den Vegetabilien vorkommenden

<sup>1)</sup> JB. f. 1883, S. 1475. — <sup>2)</sup> JB. f. 1884, S. 1682. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 635; Ref.: Centr. f. med. Wissensch. 1893, S. 257. — <sup>4)</sup> Ch. 14, 1; Ref. in Chem. Centr. 64, I, 370.

Pentosane <sup>1)</sup>. — 5 g von pentosanreichen bzw. 5 bis 10 g von pentosanarmen Substanzen werden so lange der Destillation mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06 unterworfen, bis das übergehende Destillat keine Furfurolreaction mit Anilinacetatpapier mehr anzeigt. Das Destillat wird mit einer noch etwas concentrirteren Salzsäure auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 400 bis 500 ccm, gebracht und ein aliquoter Theil davon, etwa 20 bis 30 ccm, mit überschüssigem Pyrogallol im Einschmelzrohre eine bis zwei Stunden auf 100 bis 110° erhitzt. Der gebildete Niederschlag wird auf ein tarirtes Filter gebracht, ausgewaschen, bei 103° getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Niederschlages, dividirt durch 1,974, giebt die Menge des im angewandten Flüssigkeitsquantum enthaltenen Furfurols an, das man als Procent der angewandten Substanz dann auf Pentaglycosen umrechnet. Allerdings treten bei der Destillation mit Salzsäure Verluste in Folge von Nebenreactionen ein, so dafs es sich empfehlen würde, die Destillation unter vermindertem Drucke vorzunehmen. *Rh.*

E. R. Flint und B. Tollens. Ueber die Bestimmung der Pentosane und Pentosen in den Vegetabilien durch Destillation mit Salzsäure <sup>2)</sup>. — Verfasser versetzen die vegetabilische Substanz mit Salzsäure vom spec. Gew. 1,06, destilliren das entstandene Furfurol ab, sättigen das Destillat mit Natriumcarbonat, säuern mit Essigsäure an, versetzen mit essigsaurem Phenylhydrazin und wägen das sich abscheidende Hydrazon. Es folgen dann Pentosenbestimmungen in Naturproducten wie: Weizenstroh, Maiskolben, Birtreber, Sulfit-Cellulose u. s. w. *Vt.*

W. H. Krug. An improved Method for the gravimetric Estimation of Furfurolhydrazone <sup>3)</sup>. — Die Pentosen werden nach Günther, De Chalmot und Tollens durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergeführt, und dieses als Hydrazon gewogen. Hat man das Phenylhydrazinacetat zugefügt, so mufs man mehrere Stunden stehen lassen, bevor man abfiltrirt. Die am Glase haftenden Krystalle löst man in Alkohol, bringt die Lösung in eine tarirte Schale, verdampft und wägt. *Vt.*

E. Laves. Ueber quantitative und qualitative Zuckerbestimmungen mittelst Phenylhydrazin <sup>4)</sup>. — E. Laves bespricht die Jack'sche Methode der Zuckerbestimmung mittelst Phenylhydrazin und erörtert die Verhältnisse, bei denen ein quantitatives Arbeiten möglich ist, auf das genaueste. *Vt.*

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 1743—1745. — <sup>2)</sup> Landw. Vers.-Stat. 42, 381. —

<sup>3)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 551. — <sup>4)</sup> Arch. Pharm. 231, 366.

Arthur Bornträger. Controlirung der Fehling'schen Lösung<sup>1)</sup>. — Verfasser empfiehlt zur Titerstellung der Fehling'schen Lösung eine in der Kälte hergestellte Invertzuckerlösung. Um eine genau 0,5 proc. Invertzuckerlösung, die zur Controle der Fehling'schen Lösung dient, darzustellen, löst man 19 g reine Saccharose mit Wasser und 10 ccm Salzsäure (1,188) oder 20 ccm Salzsäure (1,10) zu 100 ccm. Nach dem Stehenlassen über Nacht versetzt man 25 ccm des Productes mit etwas Lackmustinctur, neutralisirt mit Alkalilauge und verdünnt auf 1 Liter. Diese Flüssigkeit enthält 0,5 g Invertzucker in 100 ccm. Reine Saccharose stellt sich Verfasser nach der Vorschrift von Herzfeld durch Fällen einer filtrirten Lösung von Hutzucker mit Alkohol in der Kälte dar, wäscht mit starkem Alkohol nach und trocknet. Die Normallösung des so gewonnenen Präparates für die Saccharimeter mit Ventzke'scher Scala polarisirt im 200 mm-Rohr + 100 (Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch). Zur Titerstellung verdünnt man die Fehling'sche Lösung mit 4 Vol. Wasser, bevor man Zuckerlösung hinzugiebt, und kocht zwei Minuten. 10 ccm Fehling'scher Lösung verlangen unter diesen Umständen 10,30 ccm der 0,5 proc. Invertzuckerlösung. *Tr.*

Gerrard. Verbesserte Fehling'sche Lösung<sup>2)</sup>. — Gerrard giebt folgende verbesserte Fehling-Lösung an. A. Eine Lösung von 138,6 g Kupfersulfat in 1 Liter Wasser. B. Eine Lösung von 350 g Natriumkaliumtartrat und 150 g Aetznatron in 1 Liter. C. Eine Lösung von 66 g Cyankalium in 1 Liter. Je 5 ccm jeder von den drei Lösungen werden vor dem Gebrauche gemischt und mit 50 ccm Wasser versetzt. *Vt.*

M. Schmöger. Ueber Zuckerbestimmung mittelst Ost'scher Kupferlösung<sup>3)</sup>. — M. Schmöger erörtert Vor- und Nachtheile der Ost'schen Kupferlösung, die aus Kupfersulfat, Kaliumcarbonat und Kaliumbicarbonat besteht, vor der Fehling'schen Lösung. Der Fehling'schen Lösung weitaus überlegen erscheint sie dem Verfasser für Bestimmungen des Invertzuckers in Rohrzucker. *Vt.*

Ed. Nihoul. Ueber die gewichtsanalytischen Methoden zur Bestimmung reducirender Zucker durch alkalische Kupferlösungen<sup>4)</sup>. — Das nach Allihn gefällte Kupferoxydul wird auf einem Doppelfilter gewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 600—601. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 445; Pharm. Centr.-H. 34, 70. — <sup>3)</sup> Biederm. Centr. 22, 49. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 17, 500.

gießt man durch zwei in einander gesteckte Filter, die genau dasselbe Gewicht haben wie die ersten beiden. Man trocknet bei 75 bis 100° und wägt das Kupferoxydul. 0,3 bis 0,4 Proc. sind als organische Substanz vorhanden, mithin von dem Gewicht in Abzug zu bringen. *Vt.*

B. B. Rofs<sup>1)</sup> beschreibt die elektrolytische Fällung des Kupfers bei Invertzuckerbestimmungen. Das in einem Becherglase gefällte und theils darin, theils auf einem Asbestfilter gewaschene Kupferoxydul wird in dem Becherglase mit 200 ccm Wasser, die 8 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 enthalten, übergossen. Dann läßt man zwischen einer Platinspirale als Anode am Boden des Gefäßes und einem vertical gehängten Platin-cylinder als Kathode einen Strom übergehen, der 0,5 bis 0,7 ccm Gas in der Minute entwickelt. Das Kupferoxydul löst sich, und Kupfer schlägt sich nieder. *Ps.*

Arminius Bau. Verwendung der Hefe zur quantitativen Bestimmung gährfähiger Substanzen<sup>2)</sup>. — Bau führt die Bedingungen auf, deren Beobachtung nöthig ist, wenn man bei der Bestimmung gährfähiger Substanzen mittelst Hefe richtige Zahlen erlangen will. Die zu untersuchende Flüssigkeit muß sterilisirt, die Hefe Reincultur sein. Die Gährung ist ganz bis zu Ende zu führen, was man daran erkennt, daß die Flüssigkeit ganz klar ist, ihr Gewicht nicht verändert, beim Schütteln weder Schaum noch Gasdruck erzeugt und daß die Hefe Hautbildung zeigt. Zur Sicherheit sterilisirt man dann und vergäht von Neuem. *Ldt.*

Rosenbach. Eine neue Traubenzuckerreaction<sup>3)</sup>. — Eine Traubenzuckerlösung giebt nach Rosenbach mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit einigen Tropfen einer kalt gesättigten Nitroprussidnatriumlösung gekocht eine braunrothe oder orange-rothe Färbung, mittelst welcher sich noch  $\frac{1}{10}$  Proc. Zucker nachweisen läßt. Auch im Harn läßt sich so Zucker nachweisen. Nur entsteht hier zuerst die rothe Kreatininfärbung, die beim weiteren Erhitzen verschwindet und in die charakteristische braunrothe Farbe übergeht. Auf Säurezusatz wird sie lasurblau. *Vt.*

A. Jaworowsky. Neue Reactionen auf Traubenzucker, Aldehyde und Ketone<sup>4)</sup>. — Die vom Verfasser beschriebenen, für Traubenzucker und in manchen Fällen auch für Aldehyde

<sup>1)</sup> J. anal. and appl. Chem. 7, 83—86; Ref.: Chem. Soc. Ind. J. 12, 551.

— <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 392—393. — <sup>3)</sup> Ref.: Dingl. pol. J. 287, 141. —

<sup>4)</sup> Pharm. Post 26, 549—550; Ref. a. Chem. Centr. 65, I, 112.

und Ketone geltenden Reactionen wurden mit Nitroverbindungen, Quecksilber- und Eisensalzen ausgeführt. *Tr.*

Biesterfeld. Honig-Analyse <sup>1)</sup>. — Bei der bisher üblichen Honig-Analyse ist auf einen eventuellen Zusatz von Invertzucker keine Rücksicht genommen worden. Im Honig sollen wenigstens 12 Proc. Gesamt-Zucker enthalten sein, der Zuckergehalt steigt jedoch zuweilen bis auf 70 bis 80 Proc., wovon ab und zu 2 bis 6 Proc. Rohrzucker sind. Als analytisches Verfahren wird vom Verfasser das von Sieben empfohlen, doch kann man hiermit eine Verfälschung des Honigs durch Invertzucker nicht nachweisen. Vom Verfasser werden zwei Thesen aufgestellt: 1. Ein Honig unbekannten Ursprungs darf noch nicht als rein angesehen werden, wenn durch die Untersuchung keine Verfälschung nachgewiesen ist. 2. Aller in 20 proc. Lösung + 1,5° drehender Honig ist verfälscht. Aller nach schwacher Inversion rechtsdrehender Honig ist verfälscht. *Tr.*

M. Mansfeld. Ueber die Dialyse des Honigs <sup>2)</sup>. — Verfasser hat das Verfahren von O. Hänle geprüft und immer ein schlechtes Resultat erhalten. Sämmtliche Proben zeigten nach vollendeter Dialyse mittelst Fehling'scher Lösung noch wesentliche Mengen direct reducibaren Zuckers. Alle Honige waren nach der Dialyse rechtsdrehend. Verfasser kritisirt das Verfahren von Hänle, sowie die Formeln, die zur Berechnung des Stärkezucker- und Rohrzuckerzusatzes vorgeschlagen sind. Einen mit 12,5 Proc. Stärkesyrup verfälschten Honig erklärte Hänle für rein. *Tr.*

A. Neuburger. Die Hänle'sche Methode zur Untersuchung des Honigs und M. Mansfeld: Erwiderung auf obigen Artikel <sup>3)</sup>. — Controverse zwischen den Herren A. Neuburger und M. Mansfeld über die Zuverlässigkeit der Hänle'schen Methode zur Honiguntersuchung. *Vl.*

Eugen Dieterich. Ueber den Werth der Dialyse bei der Beurtheilung des Honigs und über „die Chemie des Honigs“ von Oscar Hänle <sup>4)</sup>. — Verfasser hält die Methode von Hänle für unbrauchbar und die Behauptungen desselben für falsch. Linksdrehende, rechtsdrehende und mit Stärke oder Rohrzucker gefälschte Honige verhalten sich bei der Dialyse fast völlig gleich. Am schnellsten gehen die linksdrehenden Bestandtheile durch

<sup>1)</sup> Rev. intern. falsific. 7, 43—44; Ref. a. Chem. Centr. 65, I, 118—119.

— <sup>2)</sup> Zeitschr. Nahrungsm. 7, 33—34; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 805—806.

— <sup>3)</sup> Zeitschr. Nahrungsm. 7, 163—165. — <sup>4)</sup> Helffenberger Annalen 1892 [1893], S. 61—74; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 1035.

die Membran, es werden daher die rechtsdrehenden Honige zunächst stärker rechtsdrehend, die linksdrehenden zunächst schwächer linksdrehend, schliesslich rechtsdrehend. Führt man mit der Dialyse weiter fort, so nimmt die Rechtsdrehung zunächst zu, schliesslich aber langsam ab. Analog verhalten sich die Honige, die mit Glucose oder Saccharose verfälscht sind. Wird die Dialyse lange genug fortgeführt, so gelangt man zu einer inactiven Flüssigkeit. Dieser Punkt tritt bei den natürlichen Honigen mit Polarisirung gewöhnlich später ein, als bei den gefälschten. Im Anschluss hieran widerlegt Verfasser die Angaben von Sendele (Chem. Centr. 63, II, 428) und kritisirt ferner das Hänle'sche Buch „Die Chemie des Honigs“, indem er hierbei den Beitrag zur Honigfrage von Amthor heranzieht, der hinsichtlich der Beurtheilung der Hänle'schen Versuche zu demselben Schlusse kommt wie Fischer, Mansfeld und der Verfasser. *Tr.*

H. Pellet. Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe<sup>1)</sup>. — Verfasser bespricht zunächst die älteren und dann die von ihm selbst angegebenen neueren Methoden, die in der wässerigen Digestion in der Wärme und in der Kälte bestehen. Verfasser beschreibt eine Reibe, die dazu dient, die Rübe in einen sehr feinen Brei zu verwandeln. — Um in den zur Samenzucht bestimmten Rüben den Zuckergehalt zu bestimmen, muss man aus den Rüben einen zur Analyse dienenden Cylinder herausbohren. Je nachdem man bei der Analyse das System mit oder ohne Wägung der Substanz anwendet, benutzt man entweder die Bohrerreibe von Keil und Dolle oder eine Sonde, die ein cylindrisches Stück herausbohrt. Dieser Cylinder wird dann durch das Pellet'sche Messer in Stücke geschnitten und diese Stücke durch den Hanriot'schen Apparat in Brei verwandelt. Die Apparate sind alle in der Abhandlung des Verfassers abgebildet. Die Genauigkeit beider Methoden ist ziemlich dieselbe, doch giebt Verfasser der letzteren den Vorzug, weil sich ihre Ausführung besser übersehen lässt. Der Brei wird dann nach der Methode der kalten wässerigen Extraction untersucht. *Rh.*

E. Neitzel. Colorimetrische Zuckerbestimmung<sup>2)</sup>. — Verfasser verwerthet die Zuckerreaction von Ihl<sup>3)</sup> und Molisch<sup>4)</sup> (Blaufärbung mit  $\alpha$ -Naphtol und Schwefelsäure) zur colorimetrischen Gehaltsbestimmung von verdünnten Zuckerlösungen (Saft aus-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 735—746; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 739. —

<sup>2)</sup> Monit. scientif. [4] 7, 872 (Auszug). — <sup>3)</sup> JB. f. 1885, S. 1977. — <sup>4)</sup> JB. f. 1886, S. 1971, 2172.



gelaugter Rübenschnitzel, Waschwasser der Filterpressen u. dergl.). Ein bestimmtes Volum der Zuckerlösung wird mit einem gemessenen Volum des Indicators (alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Naphthol) vermischt, eine bestimmte Menge Schwefelsäure zugefügt, gut gemischt und die Zeit beobachtet, bis die entstehende Färbung so dunkel wird, daß eine in 2 m Entfernung aufgestellte Kerzenflamme durch die Flüssigkeit hindurch eben nicht mehr gesehen werden kann. Durch Versuche mit Zuckerlösungen von bekanntem Gehalt entwirft man sich eine Tabelle, welche den der beobachteten Zeit entsprechenden Zuckergehalt angiebt. O. H.

E. Vervins. Bestimmung des krystallisirten Zuckers in der eingekochten Masse<sup>1)</sup>. — Das Verfahren beruht auf der Ermittlung der Alkalinität der gekochten Masse und des Ablaufes mit schwacher titrirter Säure. Ist  $a$  der Alkaligehalt in 100 g Masse,  $a'$  in 100 g Ablauf, so ist  $x = \frac{(a' - a)100}{a'}$  die Menge krystallisirten Zuckers in 100 g Masse. O. H.

L. Lachaux. Indicator für die Alkalität von Säften und Syrupen<sup>2)</sup>. — Verfasser bedient sich folgender Lösung. 3,1 g Rosolsäure werden in 150 ccm 90 proc. Alkohol gelöst und dann neutralisirt, zu dieser Lösung fügt man eine Auflösung von 0,5 g Malachitgrün in 50 ccm 90 proc. Alkohol. Einige Tropfen dieser grün gefärbten Lösung geben in alkalischem Dünns- und Dicksaft eine purpurrothe Färbung, die bei der Neutralisation mit Schwefelsäure grün wird. Tr.

F. Mierau. Nachweis fermentativer Prozesse bei reifen Bananen<sup>3)</sup>. — In reifen Bananen findet sich ein invertirendes Ferment. Will man daher die Zuckerarten in den Bananen bestimmen, so muß man bei der Extraction die Fermente durch Kochen zerstören, sonst wird der Rohrzucker invertirt. Das Verhältniß von Rohrzucker zum Invertzucker ist 25:10. Vt.

F. G. Wiechmann. Determination of sucrose, dextrose. Laevulose in mixture<sup>4)</sup>. — Verfasser erörtert in kurzen Zügen die polarimetrische Zuckerbestimmung. Vt.

G. Luff. Ueber die Reductionsgleichungen der nach Wein bestimmten Maltose und Dextrose<sup>5)</sup>. — Da für die jetzt meist angewandten Bestimmungen der Maltose und Dextrose nach E. Wein keine Reductionsgleichungen, wie sie Märcker, Allihn u. A. für

<sup>1)</sup> Monit. scientif. [4] 7, 716. — <sup>2)</sup> Bull. ass. Belg. chim. 10, Nr. 6; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 667. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 17, 1021. — <sup>4)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 629. — <sup>5)</sup> Zeitschr. ges. Brauw. 16, 182—185; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 166.

die Soxhlet'sche Bestimmung aufgestellt haben, existiren, so hat Verfasser als Reductions-gleichung für Maltose nachstehende angegeben:  $y = 1,1782x - 0,2182x^2$ , worin  $y$  das reducirte Kupfer,  $x$  die Maltose (Reductionsfactor 1:13) bedeutet. Die nach der Gleichung berechneten Kupfermengen, verglichen mit den von Wein durch Bestimmung ermittelten, zeigten nur in Bruchtheilen bis zu 1 mg sich bewegende Differenzen. Aus der Tabelle, die Wein unter Benutzung der Soxhlet'schen Lösung für Dextrose ausgearbeitet, ergiebt sich nach Verfasser als Reductions-gleichung für Dextrose  $y = 2,0420x - 0,7215x^2$ . Die so berechneten Werthe stimmen bis auf 0,5 mg Cu mit den von Wein durch Bestimmung gefundenen. *Tr.*

Holzner. Bemerkungen zu den Reductions-gleichungen der Maltose und Dextrose<sup>1)</sup>. — Die von G. Luff angegebene Tabelle giebt Unterschiede von +1,1 und 1,6 mg. Die Werthe sind erst stetig zunehmend, dann abnehmend. Die eine der Gleichungen entspricht nach Verfasser in keiner Weise den mathematischen Anforderungen. Sollte nur eine Formel zur Berechnung von Annäherungswerthen gegeben sein, so würde z. B.  $y = 1,124x + 0,0021x^2$  Werthe liefern, die mit den durch Versuche ermittelten Zahlen besser übereinstimmen als die nach der Curvengleichung berechneten Werthe. Verlangt man aber, daß die Gleichung die Form  $y = ax + bx^2$  haben müsse, so würde sich die Gleichung  $y = 1,16421x - 0,14286x^2$  besser eignen als die von Luff vorgeschlagene Gleichung. Die zweite von Luff aufgestellte Gleichung für die durch wechselnde Mengen von Dextrose ausgefallten Kupfermengen liefert bessere Werthe, entspricht aber keinesfalls der Anforderung, daß sie den Grenzwert anzeigt, bei welchem trotz geringer Mengen vorhandener Dextrose  $y = 0$  bleibt. *Tr.*

Arminius Bau. Ueber die Bestimmung der Isomaltose<sup>2)</sup>. — Bau versuchte die Frage zu entscheiden, ob die Differenz der Vergärung mittelst Saazer Hefe und mittelst gewöhnlicher Hefe auf dem Gehalt an Isomaltose beruht, die durch Saazer Hefe nicht vergohren wird. Er fand, daß Bier 1,1 Proc. einer Substanz enthielt, die durch Saazer Hefe nicht vergohren wird, und konnte durch Darstellung des Osazons dieses Körpers nachweisen, daß es in der Hauptsache Isomaltose war neben geringen Mengen anderer Kohlehydrate. Das Osazon erhielt er rein, indem er das untersuchte Bier stark eindampfte, mit Alkohol fällte, diese

<sup>1)</sup> Zeitschr. ges. Brauw. 16, 212—213; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 296.

— <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 499.

Lösung mit Aether fällte, und die restirende Lösung zur Trockne dampfte. Aus der zweiten Fällung konnte er das Osazon sehr rein darstellen, indem er den Rückstand in Wasser löste, mit Thierkohle kochte, dann mit essigsaurem Phenylhydrazin aufkochte und das in feinen Nadeln auskrystallisirende Osazon mehreremals umkrystallisirte. Es schmolz bei 150 bis 152°. *Ldt.*

J. Jais. Die Bestimmung des Rohrzuckers nach Meißl in Gemischen von Maltose, Isomaltose, Dextrin und Rohrzucker, sowie in Würzen neben Kohlehydraten <sup>1)</sup>. — Verfasser wendet die Meißl'sche Methode der Rohrzuckerbestimmung auf Gerste, Malz und Würzen an. *Vt.*

Alex. v. Asbóth. Methode zur vollständigen Analyse der Knollengewächse und die Zusammensetzung der Cetewayokartoffel <sup>2)</sup>. — Das Wasser und die Asche werden bestimmt an 6 bis 8 g der Kartoffeln, die man in dünne Schnitzel schneidet, erst bei 50°, dann bei 110° trocknet und schliesslich einäschert. Die anderen Bestandtheile wurden wie folgt bestimmt. Vier bis fünf Kartoffeln werden bei 50° getrocknet, dann zerstoßen und fein gemahlen; in diesem Mehle wird durch Trocknen bei 110° das Wasser, der gesammte Stickstoff nach der Kjeldahl-Asbóth'schen Methode, das Fett nach Soxhlet ermittelt. Das mit Aether extrahirte Mehl wurde an der Luft ausgebreitet, damit der Aether verdunstet. Sodann wurden in einem Theile das Wasser, in einem anderen Theile nach Asbóth's Barytmethode die Stärke und Dextrin, sowie in einem größeren Quantum (5 g) die anderen Bestandtheile bestimmt. Die abgewogene Substanz wurde wiederholt mit Wasser verrieben und auf ein Filter gebracht. In dem unlöslichen Rückstande wurde nach dem Trocknen der Stickstoff bestimmt (unlösliche Proteine). Die wässrige Lösung wurde eingedampft und im Vacuum über Schwefelsäure gestellt. Man erfährt so die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile. In diesem Antheile wurde dann das in Wasser lösliche Albumin festgestellt sowie das in Wasser lösliche Protein. Die Analyse der *Solanum tuberosum* Cetewayo ergab Wasser 72,66 Proc., Asche 1,68 Proc., in der bei 50° getrockneten Kartoffel Wasser 13,04 Proc., Gesamt-Stickstoff 1,62 Proc., Fett 0,59 Proc. In der mit Aether extrahirten Kartoffel wurde die Menge der Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile, die Stärke und das Dextrin ermittelt. Bei der bei 110° getrockneten Kartoffel betrug die Menge des in

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 893; nach Zeitschr. ges. Brauw. 16, 349—351.

— <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, 725—726.

Wasser unlöslichen Proteins 5,43 Proc., des löslichen Proteins 1,05 Proc., die Menge des Asparagins 3,73 Proc., des Dextrins 2,20 Proc., der anderen Extractstoffe 11,41 Proc., der Stärke 61,35 Proc., der Cellulose 8,17 Proc., Zucker konnte nicht nachgewiesen werden. Die Kartoffel enthält einen in Wasser und Weingeist löslichen blavioletten Farbstoff. *Tr.*

D. B. Dott. Die Bestimmung der Wirkung der Diastase auf Stärke<sup>1)</sup>. — Aus den Versuchen des Verfassers ergibt sich, daß es auf die Resultate, sei es, daß eine Bestimmung von Malz-extract oder eine Bestimmung der Stärke vorliegt, nicht ohne Einfluß ist, wie die Stärkelösung dargestellt ist. Leicht aufgekochte Stärkelösung bedarf etwas weniger Diastase zur Ueberführung in Zucker und Dextrin. Ob die Umwandlung beendet, erkennt man am besten mit der Jodreaction. Verfasser verlangt von einem guten Malzextract, daß bei Einwirkung von 1 Thl. Extract auf 5 Thle. Stärke (2 proc. Lösung) nach 30 Minuten durch Jod keine Blaufärbung mehr entsteht. *Tr.*

E. Pflüger. Ueber die quantitative Analyse des Glycogens<sup>2)</sup>. — Bei der Bestimmung des Glycogens nach Külz entsteht oft nach dem Zusatz des Brücke'schen Reagenses eine Trübung, die nur auf folgende Weise beseitigt werden kann. Das trübe Filtrat wird mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in 2 proc. Kalilauge gelöst, die Lösung wiederum mit Salzsäure angesäuert und mit dem Reagens gefällt. *Wr.*

Johann Weidenbaum. Die Glycogenbestimmung nach S. Fränkel<sup>3)</sup>. — J. Weidenbaum prüfte die Fränkel'sche Methode der Glycogenbereitung. Er bezeichnet das nach diesem Verfahren hergestellte Glycogen als nicht rein, denn der Stickstoffgehalt variiert wesentlich, je nach der Dauer der Einwirkung von Trichloressigsäure auf den Fleischbrei. *Vt.*

J. Stern und A. Prager. Eine Modification der Neubauer'schen Caramelbestimmung in mit Zucker gebranntem Kaffee<sup>4)</sup>. — Nach Neubauer wird eine abgewogene Menge des fraglichen, mit Zucker gebrannten, nicht zerkleinerten Kaffees mit Aether gleichmäßig befeuchtet, dann mit einer gewogenen Menge kochenden Wassers übergossen und unter häufigem Umrühren eine Viertelstunde damit in Berührung gelassen. Das Filtrat wird dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht und der Extract

<sup>1)</sup> Pharm. J. Transact. 53, 213—214; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 825.

— <sup>2)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol. 53, 491; Ref. in Ber. 26, 894. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 163; nach Pflüger's Arch. 54, 319—332. — <sup>4)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 335—336.

durch Abdampfen eines Theiles der Lösung und Trocknen im Luftstrome quantitativ ermittelt. Da der Kaffee hierbei stets etwas von seinem Extract abgibt, so wird der Extractgehalt des ohne Zucker gebrannten Kaffees ermittelt und von dem ersten Resultate abgezogen. Neubauer fand im Mittel für ungleich stark ohne Zucker gebrannte Kaffeesorten einen Extractgehalt von 1,23 Proc., die Verfasser 1,29 Proc. Um diese umständliche Manipulation zu umgehen, bestimmen die Verfasser den Caramelgehalt aus dem specifischen Gewicht der Lösung:

Caramelgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei 15°	Caramelgehalt der Lösung	Spec. Gew. bei 15°
0,1 Proc.	1,00066	0,6 Proc.	1,00256
0,2 "	1,00104	0,7 "	1,00292
0,3 "	1,00142	0,8 "	1,00330
0,4 "	1,00180	0,9 "	1,00368
0,5 "	1,00220	1,0 "	1,00406

Bei Zugrundelegung dieser Tabelle sind Verfasser von der Annahme ausgegangen, daß das specifische Gewicht der Lösungen des Gesamtextractes (also des Caramels + den sonstigen Extractivstoffen) von mit Zucker gebranntem Kaffee nicht wesentlich von dem Gehalt an Extractivstoffen des Kaffees selbst beeinflusst wird. Es wird also aus dem specifischen Gewichte der Lösung der Gehalt derselben an Extract (als reines Caramel) aus der Tabelle bestimmt und hieraus durch einfache Rechnung der Extract- bzw. Caramelgehalt des Kaffees selbst berechnet. Die Versuchsergebnisse sind befriedigend. *Tf.*

Clayton Beadle. The examination of paper for metallic particles<sup>1)</sup>. — Um die Gegenwart von Eisen und Messing im Papier nachzuweisen, was man oft mikroskopisch nicht nachweisen kann, giebt man Streifen des Papiers in eine 1 proc. Lösung von Ferrocyankalium, die mit ein paar Tropfen Salpetersäure versetzt ist. Zeigen sich nach drei Stunden blaue Flecken, so war Eisen, wenn chokoladefarbene, so war Messing zugegen. *Vf.*

Charles E. Munroe. Die Zusammensetzung gewisser moderner Schießpulver<sup>2)</sup>. — Bei rauchlosen Pulvern wurde der Gewichtsverlust bei gewöhnlicher Temperatur ermittelt, das Nitroglycerin durch Aether ausgezogen und durch den Gewichtsverlust

<sup>1)</sup> Chem. News 67, 293. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 1—9; Ref. a Chem. Centr. 64, II, 306—307.

bestimmt. Dann wurde das Pulver mit Aetheralkohol behandelt, filtrirt und gewaschen. Im Filtrat wurde die Nitrocellulose durch Zusatz von 3 Vol. Chloroform ausgefällt, getrocknet und gewogen und im Filtrat hiervon nach dem Eindampfen die Salze bestimmt. Dem in Aetheralkohol unlöslichen Rückstand entzieht man die Salze mit heißem Wasser, der Rückstand wird nach dem Trocknen und Wägen mit Aethylacetat ausgezogen. Der Gewichtsverlust zeigt die Schiefsbaumwolle an, während der Rest als Cellulose betrachtet wird. Greift Wasser Schiefspulver leicht an, so zieht man es vor dem Behandeln mit Aetheralkohol mit Wasser aus. Hierbei geht außer den Salzen das als Humus bezeichnete Product in Lösung, welches man durch Eindampfen der Lösung, Wägung des Rückstandes, Veraschen nach der Behandlung mit Salpetersäure und abermalige Wägung aus der Differenz bestimmt. Aurin, das in einigen rauchlosen Pulvern vorkommt, kann man mit Chloroform extrahiren. Bei einigen Pulversorten wurde ein Graphitüberzug beobachtet. Die vom Verfasser untersuchten Sorten waren amerikanischen Ursprungs. Ein deutsches Schiefspulver aus Köln enthielt 48,83 Proc. Nitrocellulose, 7,45 Proc. Schiefsbaumwolle, 43,15 Proc. Nitroglycerin, eine Spur Graphit und 0,53 Proc. flüchtige Substanz. *Tr.*

**Aromatische Amine.** — H. Reinhardt. Zur Analyse der Anilinöle<sup>1)</sup>. — Zur Analyse der Anilinöle schlägt der Verfasser eine Methode vor, die darauf beruht, daß erstens beim Behandeln mit einem Gemisch von Bromkalium und bromsaurem Kalium in verdünnter saurer Lösung Anilin Tribromanilin, o- und p-Toluidin dagegen nur Disubstitutionsproducte liefern, und daß zweitens unter bestimmten Bedingungen aus der salzsauren Lösung der drei Basen durch Oxalsäure zunächst p-Toluidin, dann Anilin gefällt wird, während o-Toluidin in Lösung bleibt. In den aus den abgeschiedenen Oxalaten gewonnenen Oelen wird das Verhältniß von Anilin zu p-Toluidin durch Titriren mit Bromirungslauge bestimmt. Die Brauchbarkeit der ausführlich beschriebenen Methode wird durch eine Reihe Beleganalysen dargethan. *Hs.*

**Wilhelm Vaubel.** Zur Gehaltsbestimmung der Alkylaniline<sup>2)</sup>. — Nach Reverdin und de la Harpe wird zunächst diazotirt und mit einer alkalischen Lösung von R-Salz das Anilin bestimmt. Monoalkylanilin findet man durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Titriren der überschüssigen Essigsäure nach

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 413—414. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 465.

dem Behandeln mit Wasser. Verfasser modificirt die Methode etwas. Er verdünnt das Essigsäureanhydrid mit Xylol zu einer 7proc. Lösung, setzt 50 ccm hiervon zu 2 g Anilinöl und läßt stehen. Durch einen Scheidetrichter, der mit doppelt durchbohrtem Kork auf die Flasche gesetzt ist, läßt er Wasser zufließen, die verdrängte anhydridhaltige Luft geht bei der anderen Bohrung durch einen Schlauch wieder in den Scheidetrichter. Dadurch ist ein Verlust an Essigsäureanhydrid vermieden. *Vt.*

W. Vaubel. Ueber eine neue Methode zur Gehaltsbestimmung von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren<sup>1)</sup>. — Verfasser arbeitet im Wesentlichen nach folgendem Princip: Die Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren lassen sich nach ihrer Fähigkeit, Brom aufzunehmen, in drei Classen eintheilen: 1. solche, die ein Atom, 2. solche, die mehrere Atome, und 3. solche, die kein Atom Brom aufnehmen. Zum Zwecke der Bestimmung wird die wässrige Lösung einer gewogenen Menge Säure mit Bromkalium und Schwefelsäure versetzt und so viel einer titrirten Lösung von Kaliumbromat zufließen gelassen, bis bleibende Bromreaction erfolgt. *Vt.*

C. Platt. Notes on the qualitative Examination of Phenacetin<sup>2)</sup>. — Das Phenacetin,  $C_6H_4(O C_2H_5)NHC_2H_5O$ , kann mit Acetanilid, p-Phenetidin oder Antipyrin verwechselt werden. Zum Identitätsnachweis dient vor Allem der Schmelzp. 135°. Phenacetin giebt mit Chlorwasser eine rothe Färbung, Antifebrin eine blaue. Acetanilid wird durch die Carbylaminreaction leicht erkannt. p-Phenetidin weist man nach, indem man 2,5 g geschmolzenes Chloralhydrat mit 0,5 Substanz mischt. Bei Gegenwart von p-Phenetidin entsteht sofort röthliche bis blauviolette Färbung. *Vt.*

**Phenole.** — L. M. A. Lambert<sup>3)</sup> bedient sich behufs Nachweis der Phenole der Farbenreaction, die beim Auflösen von Jodoform in dem Phenol und Zusatz von Lauge entsteht. Phenol. Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol geben eine rothe, Orcin, Salicylsäure eine rothviolette, Guajacol, Thymol eine violette, Hydrochinon und die Naphtole eine blaue Färbung. Das Jodoform läßt sich durch Bromoform oder Chloroform ersetzen. *Vt.*

Stockmeier und Thurnauer. Ueber die rohen Carbonsäuren des Handels<sup>4)</sup>. — Es wird zunächst eine Modification der

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 1265. — <sup>2)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 550. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 235; Ref.: L'Union pharmaceutique 33, 17. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 17, 119 und 131.

Thot'schen Methode angeführt. 1 g 100proc. rohe Carbolsäure wird mit dem dreifachen Volumen 30proc. Kalilauge geschüttelt. Dann wird auf 1 Liter verdünnt und von der wässrigen Flüssigkeit 100 ccm abfiltrirt. In 50 ccm des Filtrates werden mit 100 ccm Bromlösung (2,517 g Natriumbromat und 9 bis 10 g Natriumbromid) und 5 ccm rauchender Salzsäure, nach zehn Minuten langem Stehen mit 15 ccm 12,5proc. Jodkaliumlösung versetzt und mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (12 bis 13 g in 1 Liter) titirt. — Es wird dann über den geringen Gehalt der rohen Carbolsäure an Carbolölen gesprochen und die Unzulässigkeit derselben zu Desinfectionszwecken erörtert. *Vt.*

G. Schacherl. Bestimmung der Phenole in roher Carbolsäure<sup>1)</sup>. — 100 ccm rohe Carbolsäure werden mit 100 ccm 9proc. Natronlauge geschüttelt. Die alkalische Schicht wird abgetrennt und noch etliche Male mit der Lauge geschüttelt. Die alkalischen Flüssigkeiten werden vereinigt und die Kohlenwasserstoffe werden abdestillirt. Dann säuert man mit Salzsäure an und destillirt die Phenole ab. In der Vorlage setzen sich die Phenole als schweres Oel ab. Nun unterbricht man die Destillation, gießt das Wasser aus der Vorlage in den Kolben zurück und sammelt das Oel in einem Mefscylinder. Nun destillirt man weiter und wiederholt dieselbe Manipulation mehrere Male. Das zuletzt erhaltene Destillat von 60 bis 70 ccm wird auch in den Mefscylinder gebracht, mit Chlornatrium übersättigt und geschüttelt. Nun liest man das Volumen der über der concentrirten Chlornatriumlösung sich befindenden Phenole ab. *Vt.*

F. Keppler. Zur maſsanalytischen Bestimmung der Kresole<sup>2)</sup>. — Der Verfasser verfährt folgendermaſsen: In ein Gemisch der Auflösungen von Bromkalium und bromsaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure trägt er ein bestimmtes Volumen der kresolhaltigen Flüssigkeit ein, schüttelt stark, filtrirt das gebildete Tribromkresol ab, fügt zu einem aliquoten Theile des Filtrates Jodkalium und Stärkekleister und titirt nun das frei gewordene Jod mit  $\frac{1}{10}$ -normaler Lösung von Thiosulfat. Wenn man das gefundene Jod in Brom umrechnet und dessen Menge von derjenigen abzieht, welche aus dem angewandten Bromkalium und bromsauren Kalium entstehen kann, so ergibt sich, wie viel Brom vom Kresol verbraucht worden ist. *Brt.*

A. Schneider. Zur Werthbestimmung der Kresolpräparate

<sup>1)</sup> Ref.: Chem. Centr. 64, I, 324; Zeitschr. Oesterr. Apoth.-Ver. 1892, S. 35. — <sup>2)</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 613.



des Handels<sup>1)</sup>. — Da die bisher zur Bestimmung des Kresols angewandten Methoden theils ungenau, theils umständlich sind, oder schliesslich nicht auf alle Kresolpräparate sich anwenden lassen, so hat Verfasser nachstehendes Verfahren ausgearbeitet, das bei sämtlichen Kresolpräparaten des Handels leicht gelingt: 1 g des Kresolpräparates wird auf einem Uhrglase genau abgewogen, mit Wasser in ein Kölbchen gespült und das Ganze auf 100 ccm aufgefüllt. Zu dieser Flüssigkeit giebt man eine bis zwei Messerspitzen Kalkhydrat und schüttelt mehrere Male kräftig um, bis die Flüssigkeit nach kurzem Stehen und Absetzen des Niederschlages klar erscheint. Man filtrirt alsdann und bringt 1 ccm des Filtrates in ein Kölbchen, fügt 1 ccm verdünnte Salpetersäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade drei bis fünf Minuten. Giesst man jetzt den schwach gelb gefärbten Inhalt des Kölbchens unter Nachspülen mit Wasser in einen Glaszylinder und fügt ca. 5 ccm Salmiakgeist und so viel Wasser hinzu, daß die nunmehr nach dem Ammoniakzusatz tiefgelbe Färbung derjenigen gleich ist, welche man erhält, indem man 0,01 g eines als Norm dienenden Rohkresols ebenso wie vorstehend behandelt und schliesslich auf 500 ccm auffüllt, so kann man auf colorimetrischem Wege den Gehalt ermitteln, indem man das als Norm dienende Kresol = 100 Proc. setzt. Der Zusatz von Kalkhydrat bezweckt, daß in Seife enthaltenden Präparaten dieselbe als Kalkseife gefällt wird, harzige Bestandtheile, sowie Kohlenwasserstoffe von dem überschüssigen Kalkpulver mechanisch aufgenommen und festgehalten werden, während die an Kalk gebundenen Kresole vollständig in Lösung gehen. Der Zusatz von Salmiakgeist vor der colorimetrischen Bestimmung erfolgt aus dem Grunde, weil die Ammoniumsalze der durch die Behandlung mit Salpetersäure gebildeten Nitrokresole viel intensiver gefärbt sind als die Nitrokresole für sich. Bei Kresolpräparaten, wie Kresolschwefelsäure, kresotinsaures Natrium, Kresoxylessigsäure, sowie Kresolnatrium, werden dieselben nach der genannten Methode natürlich mitbestimmt, da sie bei der Behandlung mit Salpetersäure dieselben Nitroproducte liefern. Man muß in diesen Fällen den auf das Lösungsmittel entfallenden Theil in einem besonderen Versuche feststellen und von der gefundenen Gesamtmenge abziehen, um die als freies Kresol in Frage kommende Menge zu finden. Ueber diese Bestimmung werden später Mittheilungen gemacht werden. Das als Norm

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 716—718.

dienende Kresol wurde mit Schwefelsäure von den Pyridinen befreit, dann nach dem Waschen mit Wasser in Natronlauge gelöst, stark mit Wasser verdünnt behufs Abscheidung der Kohlenwasserstoffe, filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert, die Flüssigkeit ausgesalzen, das abgeschiedene Kresolgemisch mit Wasser gewaschen und dann mit Chlorcalcium getrocknet. Bei seinen weiteren Versuchen hat Verfasser ein von der chemischen Fabrik vorm. E. Schering gereinigtes, als Trikresol bezeichnetes Präparat als Norm benutzt.

*Tr.*

A. Béhal u. E. Choay. Analyse des créosotes officinales<sup>1)</sup>. — Verfasser haben ein Verfahren zur quantitativen Analyse des Kreosots ausgearbeitet, das auf folgenden Reactionen beruht: 1. Bromwasserstoff demethylirt bei gewöhnlichem Druck das Kreosot vollständig; 2. die Monophenole sind mit Wasserdampf flüchtig, die Polyphenole wenig (für Brenzcatechin beträgt die Menge 1,5 g pro Liter Destillat, für Homobrenzcatechin 1,7 g pro Liter); 3. Aether entzieht einer wässrigen Kreosotlösung Brenzcatechin, sowie Homobrenzcatechin und die Monophenole vollständig; 4. mittelst Benzol lassen sich Brenzcatechin und Homobrenzcatechin genau von einander trennen. Die Verfasser verfahren demnach folgendermaßen: In einem tubulirten Ballon wird durch wässriges Kreosot ein Bromwasserstoffstrom unter nicht zu starker Erwärmung eine Stunde lang durchgeblasen, dann werden mit einem Wasserdampfstrom die Monophenole übergetrieben und der Rückstand dreimal mit Aether ausgezogen. Die ätherischen Auszüge enthalten die Gesamtmenge von Brenz- und Homobrenzcatechin mit Ausnahme der Menge, welche mit Wasserdampf übergetrieben wurde und die, wie oben angeführt, 1,5 g pro Liter beträgt. Das Gemisch der beiden Dioxybenzole löst man in heißem Benzol und läßt auskrystallisiren. Man erhält so das Brenzcatechin quantitativ. Ist Kreosot im Ueberschuß vorhanden, so muß noch ein zweites Mal umkrystallisirt werden. Man kennt so die Menge des Gemisches und diejenige des Brenzcatechins, die Differenz bildet das Homobrenzcatechin. Die geeignetste Menge ist 100 g Substanz. Die Controlanalysen, welche mit künstlich zusammengesetztem Kreosot angestellt wurden, gaben befriedigende Resultate. *Ldt.*

A. Schlicht. Kreosotbestimmung<sup>2)</sup>. — A. Schlicht giebt ein der aräometrischen Milchbestimmung nach Soxhlet nachgebildetes Verfahren zur Kreosotbestimmung an. *Vt.*

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9: 147—151. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 564; Ref.: Pharm. Zeitg. 38, 63—64.

Homeyer. Ueber Kreosotbestimmung in Pillen<sup>1)</sup>. — Verfasser kritisirt die von Monheim veröffentlichte Methode der Untersuchung von Kreosotpillen und kommt dabei zu demselben Schlufs wie Schlicht, dafs das vorgeschlagene Verfahren äufserst unhandlich und als analytische Methode unbrauchbar sei. Das Verfahren, welches Verfasser einschlägt, ist folgendes. Er stellt zunächst fest, ob aufser Kreosot keine oder keine erhebliche Menge in Aether löslicher Producte vorhanden sind. (Bei den meisten Handelsproducten ist dies der Fall.) Dann wurde das Gewicht von 100 Pillen ermittelt, ein angemessenes Quantum davon pulverisirt und 25 bis 30 g des genau abgewogenen Pulvers mit 100 bis 120 g Aether, der mit Oxalsäure gesättigt war, extrahirt. Nach beendeter Extraction wird der Rückstand filtrirt und mit reinem Aether nachgewaschen. Die ätherische Lösung wird dann mit reinem, trockenem Natriumbicarbonat geschüttelt, bis die Oxalsäure aus dem Aether entfernt ist. Nach abermaligem Filtriren gießt man unter quantitativen Cautelen den Aether vom Rückstand ab und destillirt den ersteren bis auf 10 ccm ab; das so resultirende ätherhaltige Kreosot läßt man entweder im Vacuumexsiccator oder über Schwefelsäure stehen, bis man constantes Gewicht erreicht hat. Tr.

Ed. Hirschsohn. Die Unterscheidung des Birkentheers vom Tannentheer<sup>2)</sup>. — Die „Russische Pharmakopöe“ hat sowohl den Tannentheer als den Birkentheer aufgenommen, das „Deutsche Arzneibuch“ nur den Tannentheer. Die allgemeinen Vorschriften, die für den Theer, aus dem Theerwasser bereitet werden soll, gegeben werden, passen aber auch in Rußland nur — wie Verfasser ausführt — für den Tannentheer. Folgendes Verhalten zu den einzelnen Lösungsmitteln wird angegeben:

Lösungsmittel	Birkentheer	Tannentheer
Alkohol, 90 proc. . . . .	unvollkommen	vollkommen
Eisessig, 96 proc. . . . .	„	„
Aether . . . . .	vollkommen	„
Amylalkohol . . . . .	„	„
Benzol, 80° Siedep. . . . .	„	trübe Lösung
Chloroform . . . . .	„	vollkommen
Schwefelkohlenstoff . . . . .	„	opalisirende Lösung
Provenceröl . . . . .	„	„

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 376–377. — <sup>2)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 657–661.

Lösungsmittel	Birkentheer	Tannentheer
Terpentinöl . . . . .	vollkommen	vollkommen
Benzin . . . . .	theilweise	theilweise
Kalilauge, 1,33 . . . . .	"	"
Anilin . . . . .	unvollkommen	vollkommen

Der Birkentheer erscheint in zwei Sorten im Handel. Die erste ist dünnflüssig, von olivengrüner Farbe und hat reinen Juchtengeruch. Spec. Gew. 0,926 bis 0,945. Die zweite, geringere Sorte ist gelblicher, hat spec. Gew. 0,953 bis 0,987 und stellt ein Gemisch von Tannentheer und Birkentheer dar. Der wässrige Auszug des reinen Birkentheers, 1:10, ist fast farblos, reagirt sauer und färbt sich beim Versetzen mit verdünnter Eisenchloridlösung grün. 5 ccm mit zwei bis drei Tropfen Anilin und dann vier bis sechs Tropfen Salzsäure versetzt, geben eine gelbliche Mischung. Reiner Tannentheer ist schwerer, spec. Gew. 1,02 bis 1,15. Der Wasserauszug, 1:10, ist gelblich, reagirt sauer und wird von einer verdünnten Eisenchloridlösung (1:1000) roth gefärbt. 5 ccm des Auszuges mit zwei bis drei Tropfen Anilin und dann mit vier bis sechs Tropfen Salzsäure versetzt, geben eine roth gefärbte Mischung, welche, mit Chloroform geschüttelt, dasselbe intensiv roth färbt.

*Mt.*

Paul Spehr. Theer, Pix liquida, als Desinfectionsmittel<sup>1)</sup>. — Die meisten flüssigen Theersorten des Handels enthalten in Folge der jetzt gebräuchlichen Destillation des Holzes gar kein Phenol oder nur eine sehr geringe Menge desselben, so daß die desinficirende Eigenschaft des Theers nicht auf die Wirkung des Phenols zurückzuführen ist. Verfasser hat eine Reihe von Proben untersucht und in denselben kein Phenol gefunden. Die ständigen Angaben über 3 bis 5 Proc. Phenol im Theer scheinen sich demnach nicht auf Phenol selbst, sondern auf Kresole und phenolartige Körper zu beziehen. Durch heißes oder kaltes Wasser kann man etwa im Theer vorhandenes Phenol stets ausschütteln. Man erhält aber mit den gewöhnlichen Reagentien für Carbonsäure in diesen wässrigen Auszügen keine sichtbaren Farbenreactionen, da diese durch die schmutzigen Reactionen der mitextrahirten Stoffe verdeckt werden. Verfasser versetzte zum Nachweise des Phenols Proben der verschiedenen Theerwässer mit überschüssiger Natronlauge, dampfte bei niedriger Temperatur zur Trockne, zerlegte den Rückstand durch Salzsäure und

<sup>1)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 595—596 und 609—610.\*

sättigte mit Chlornatrium. Die wässerigen Auszüge wurden mittelst Eisenchlorid und Brom auf Phenol geprüft. Sie ergaben gewöhnlich keine, selten undeutliche Reaction. Zur Gegenprobe wurde Theerwasser aus künstlich mehr oder weniger phenolhaltig gemachtem Theer der gleichen Behandlung unterworfen. Es wurden deutliche, allmählich schwächer werdende Phenolreactionen erhalten. Aus den Untersuchungen geht also hervor, daß die meisten Theersorten kein Phenol oder nur sehr geringe Mengen desselben enthalten. Verfasser empfiehlt, zur Desinfection den Theer in seiner gewöhnlichen Form direct zu gebrauchen. *Mt.*

J. Stahl. Farbenreactionen einiger aromatischer Trioxyverbindungen<sup>1)</sup>. — Verfasser meint in erster Linie Pyrogallol, Gallussäure, Pyrogallolcarbonsäure und Tannin. Alkalien bewirken unter Sauerstoffaufnahme braune Färbungen, ebenso Kalk und Barytwasser. Mit Ammoniak geben noch  $\frac{1}{1000}$  mg, mit Natronlauge  $\frac{5}{1000}$  mg Pyrogallol die Reaction. Bemerkenswerth ist das Verhalten zu Eisensalzen. Pyrogallolcarbonsäure giebt mit Eisenchlorid eine grünbraune, bei Verdünnung violette Färbung. *Vt.*

**Aromatische Säuren.** — Hairs. Nachweis von Saccharin in Gegenwart von Salicylsäure<sup>2)</sup>. — Die mit HCl angesäuerte Lösung des Gemisches wird mit Bromwasser gefällt, der ausgeschiedene Niederschlag von Salicylsäure abfiltrirt, das Filtrat nach Verjagen des Broms mit Aether ausgeschüttelt, der Aether mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt und verdunstet, worauf eine süß schmeckende Masse zurückbleibt. *Vt.*

A. Schneegans u. J. E. Gerock. Ueber die Violettfärbung, die in Lösungen von Salicylaldehyd und Salicylsäuremethylester auf Zusatz von Eisenchlorid auftritt<sup>3)</sup>. — Die Färbung verschwindet bei Zugabe von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol etc., was in Lösungen von Salicylsäure nicht eintritt. Man kann diese Thatsache zweckmäÙig zur Erkennung freier Salicylsäure im künstlichen Wintergreenöl benutzen. *Vt.*

Munsche. Ueber die scheinbare Salicylsäurereaction des isomaltosereichen Malzauszuges, der Caramelmalze und gewöhnlichen Farbmalze, sowie des unter Verwendung dieser Zusätze hergestellten Bieres<sup>4)</sup>. — Munsche erhielt bei Gelegenheit der Untersuchung des ätherischen Auszuges von Caramelmalzen und anderen Farbmalzen die bekannte Salicylsäurereaction mittelst

<sup>1)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 476. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 967; nach Journ. de Pharm. d'Anvers 1893; Apoth.-Zeitg. 8, 500. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, Ref. 363. — <sup>4)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 235.

Eisenchlorid, obwohl bei seinen Versuchen Salicylsäure unbedingt ausgeschlossen war. Vt.

J. Brand. Ueber den die scheinbare Salicylsäurereaction bedingenden Körper des Caramelmalzes <sup>1)</sup>. — J. Brand bestätigt die schon von Munsche gemachte Bemerkung, daß Caramelmalz, ohne Salicylsäurezusatz hergestellt, doch die bekannte Reaction mit Eisenchlorid giebt. Es gelang ihm, die fragliche Substanz, die hier diese Reaction hervorbringt, in Form von Krystallen vom Schmelzp. 145 bis 150° zu isoliren. Ihre Zusammensetzung wurde noch nicht ermittelt. Zur Unterscheidung dieser Substanz von Salicylsäure eignet sich Millon's Reagens, das mit diesem Körper nicht die leiseste Färbung zeigt. Vt.

H. Eckenroth und K. Kock. Quantitative Bestimmung des Acetons und der Salicylsäure im Salacetol <sup>2)</sup>. — Die von den Verfassern vorgeschlagene *Methode zur quantitativen Bestimmung des Acetons und der Salicylsäure in dem Salacetol*,  $C_6H_4(-COOCH_2COCH_3, -OH)$ , beruht auf der Erwägung, daß beim Versetzen von Salacetol mit Natronlauge Verseifung unter Bildung von salicylsaurem Natrium eintritt und Aceton abgespalten wird. Das Aceton wird nun durch Jodlösung unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensaurem Alkali in Jodoform übergeführt, und zwar erfolgt diese Umwandlung derart, daß je 1 Mol. des gebildeten Jodoforms genau 1 Mol. des abgespaltenen Acetons entspricht, unter solchen Umständen ist also das Aceton aus dem Salacetol quantitativ bestimmbar. In gleicher Weise ist auch die Salicylsäure quantitativ zu bestimmen, indem man sie aus dem erhaltenen salicylsauren Natrium einfach durch eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure, frei macht. Um das Salacetol auf schnelle und sichere Art auf seine Zusammensetzung aus Salicylsäure und Aceton zu gleicher Zeit zu prüfen, empfiehlt es sich, dasselbe mit Alkali unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator zu titriren. Bei dieser Methode der Prüfung des Salacetols sollte der Reinheitsgrad desselben an die Bedingung geknüpft werden, daß 0,5 g Salacetol bis zur Neutralisation 26 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge verbrauchen müssen. — H. Helbing und F. W. Pafsmore <sup>3)</sup> bemerken hierzu, daß das *Salacetol* der Salicylsäure-ester des Acetonalkohols ist, daß also bei der Verseifung des Salacetols nicht Aceton, sondern Acetonalkohol gebildet wird, welcher durch Fehling'sche Lösung quantitativ bestimmt werden

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 242. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, II, 983; Pharm. Zeitg. 38, 593. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 891; Pharm. Zeitg. 38, 621.

könnte. Die Bildung von Jodoform kann nach ihrer Ansicht hier nicht zur Prüfung der Reinheit des Salacetols benutzt werden. Bei der Prüfung des Salacetols halten Helbing und Pafsmore es für besonders wichtig, zu bestimmen, ob die aus demselben abgeschiedene Salicylsäure einen Schmelzpunkt von 156,75 bis 157° hat, und ob das Salacetol auch frei von Chlorverbindungen ist, welche durch die Fabrikation in dasselbe eingeführt werden könnten. — H. Eckenroth u. K. Kock<sup>1)</sup> halten hingegen ihre Untersuchungsmethode des Salacetols unter dem Hinweise aufrecht, daß bei der Verseifung des Salacetols sich erst in zweiter Phase Acetonalkohol bildet, welcher aber ebenfalls mit Jod und Alkali Jodoform geben muß. Bezüglich des von Helbing und Pafsmore vorgeschlagenen Verfahrens, aus dem Salacetol die Salicylsäure zu isoliren und dieselbe durch Bestimmung ihres Schmelzpunktes auf ihre Reinheit zu controliren, bemerken Eckenroth und Kock, daß die Abscheidung der Salicylsäure aus ihren Verbindungen stets mit kleinen Verunreinigungen verbunden ist, daß also die Bestimmung des Schmelzpunktes nicht als Basis für eine Prüfungsmethode der Salicylsäure genommen werden darf.

Wt.

J. Schaap. Zur Trennung der Salicylsäure von Benzoösäure<sup>2)</sup> benutzt J. Schaap die Unlöslichkeit der Dibromsalicylsäure. Salicylsäure und Benzoösäure in heißem Wasser gelöst und mit überschüssigem Bromwasser versetzt, die Dibromsalicylsäure, die ausfällt, abgesaugt, getrocknet und gewogen. Das Filtrat wird mit wenig Natriumcarbonat versetzt und zur Vertreibung des Broms eingedampft. Dann säuert man mit Salzsäure an, schüttelt die Benzoösäure mit Chloroform aus, verjagt letzteres und wägt.

Vk.

A. Fagans. Bestimmung der Salicylsäure bei Gegenwart von Phenol und dessen Homologen<sup>3)</sup>. — Verfasser säuert die Flüssigkeit, deren Gehalt an Salicylsäure zu bestimmen ist, an, extrahirt mit Aether, läßt den Aether verdunsten, löst einen aliquoten Theil des Rückstandes in 25 bis 30 ccm Alkohol und gießt die Lösung in eine graduirte Röhre. In eine zweite gleiche Röhre gießt er dieselbe Menge einer 0,02 proc. Lösung von Salicylsäure in absolutem Alkohol. Zu jeder dieser Röhren fügt er alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, bis die Stärke der Färbung nicht mehr zunimmt, dann setzt er der einen Röhre so lange Alkohol zu, bis

<sup>1)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 639. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 107; Ref.: Chem. News 66, 42. — <sup>3)</sup> Chemikerzeit. 17, 69.

---

Verlag von **Friedr. Vieweg & Sohn** in **Braunschweig**.

---

== In zweiter Auflage erscheint soeben: ==

**Lehrbuch**  
der  
**Anorganischen Chemie**

von

**Professor Dr. H. Erdmann.**

Mit zahlreichen Abbildungen und Tafeln. Preis geb. in Lnw. M. 15. —,  
geb. in Halbfrz. M. 16. —.

Der aussergewöhnliche Erfolg der ersten Auflage, welche kurz nach ihrem Erscheinen schon wieder vergriffen war, beweist am besten, in wie trefflicher Weise das *Erdmann'sche* Werk seiner ganzen Anlage nach den Anforderungen der Gegenwart entspricht. Um das Buch immer brauchbarer und übersichtlicher zu gestalten, hat es der Autor in jedem einzelnen Theile sorgfältig revidirt und die seitdem bekannt gewordenen neuesten Forschungsergebnisse ohne Erhöhung des Umfanges hineingearbeitet, sodass das Buch an Reichhaltigkeit noch gewonnen, an Handlichkeit nichts eingebüsst hat. Für die neue Form des *Erdmann'schen* Werkes dürften daher in gesteigertem Maasse die günstigen Urtheile zutreffen, welche schon bei seinem ersten Erscheinen von allen maassgebenden Fachleuten gefällt wurden.

== Zu beziehen durch alle Buchhandlungen. ==

---



Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen

und dessen praktische Anwendungen  
bearbeitet von

**Dr. H. Landolt,**

Professor der Chemie an der Universität zu Berlin.

Unter Mitwirkung von Dr. O. Schönrock, Dr. P. Lindner,  
Dr. F. Schütt, Dr. L. Berndt, Dr. T. Posner.

**Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage.** Mit eingedruckten Abbildungen  
gr. 8. Preis geh. in Calico 18 *M.*, in Halbfranz 19 *M.*

---

## Physikalisches Praktikum

mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen  
Methoden von

**Eilhard Wiedemann und Hermann Ebert.**

**Vierte verbesserte und vermehrte Auflage.** Mit 366 eingedruckten  
Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 10 *M.*, geb. 11 *M.*

---

Kurzes

## Lehrbuch der organischen Chemie

von **Prof. Dr. A. Bernthsen,**

Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen  
am Rhein, früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

**Siebente Auflage,** bearbeitet in Gemeinschaft mit

**Dr. Eduard Buchner,**

Professor an der landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin.

8. Preis geh. 10 *M.*, geb. 10,80 *M.*

---

## Ad. Stöckhardt's Schule der Chemie

oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache  
Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbeson-  
dere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbtreibende etc.

**Zwanzigste Auflage,** bearbeitet von

**Prof. Dr. Lassar-Cohn**

Königsberg in Pr.

Mit 197 in den Text eingedruckten Abbildungen und einer farbigen Spectral-  
tafel. 8. Preis geh. 7 *M.*, geb. 8 *M.*

---


## Salzbergbau- und Salinenkunde.

Von **F. A. Fürer,**

Königlich preussischer Berg- und Salinen-Director zu Dürrenberg.

Mit 347 Abbildungen und zwei Karten. gr. 8. Preis geh. 36 *M.*, geb. 38 *M.*

---

 Diesem Hefte liegt ein Prospect der Verlagsbuchhandlung von **Friedr.  
Vieweg und Sohn in Braunschweig** bei, betreffend: *Muspratt*,  
„Theoretische, praktische und analytische Chemie“.

(200)

**Jahresbericht**  
über die Fortschritte der  
**C H E M I E**  
und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Begründet von

**J. Liebig und H. Kopp**

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Bodländer**

**Für 1893**

---

**A c h t e s   H e f t**

(Ausgegeben August 1901)

(Schluss des Jahrgangs)

---

**Braunschweig**

**Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn**

**1901**

# Ankündigung.

---

Nachdem Herr Regierungsrath Professor Dr. K. von Buchka die Redaction des

## Jahresberichtes über die Fortschritte der Chemie

niedergelegt hat, hat der mitunterzeichnete Prof. Dr. G. Bodländer Mitte 1899 die Herausgabe der Jahrgänge 1893 und 1897 und Ende 1899 des Jahrgangs 1896 übernommen.

Für alle drei Jahrgänge war ein grosser Theil des Materials schon von der früheren Redaction gesammelt worden. Es ist durch die thatkräftige Hülfe der früheren und einer grösseren Zahl neuer Mitarbeiter gelungen, die Lücken so weit auszufüllen, dass das Erscheinen der vollständigen Jahrgänge 1893, 1896 und 1897 im Laufe des Jahres 1900 in Aussicht gestellt werden darf. Dadurch, dass auch in Zukunft zunächst jährlich 2 bis 3 Jahrgänge erscheinen werden, wird es möglich sein, den normalen Zustand — Erscheinen jeden Jahrgangs in dem auf das Berichtjahr folgenden Jahre — in kurzer Zeit zu erreichen.

Der Herausgeber:

**Prof. Dr. G. Bodländer.**

Braunschweig, Techn. Hochschule.

Die Verlagshandlung:

**Friedrich Vieweg & Sohn.**

beide Flüssigkeitsmengen gleich intensiv gefärbt sind und schließt aus dem Volumverhältniß auf die Menge der Salicylsäure. *Vt.*

W. P. Dreaper. Estimation of tannic and gallic acids<sup>1)</sup>. — Um Gerb- und Gallussäure neben einander zu bestimmen, fällt man sie nach W. P. Dreaper in Gegenwart von Baryumcarbonat durch titrirte Kupfersulfatlösung mit Ferrocyankalium als Tüpfel-indicator. So bestimmt man die Summe der beiden Säuren. Um jede der Säuren einzeln zu bestimmen, verfährt man wie folgt: Man fällt aus der Flüssigkeit die Gerbsäure mittelst wässriger Gelatinelösung, sättigt mit Kochsalz, setzt 10 ccm  $\frac{1}{20}$ -Normal-Schwefelsäure und 5 g Baryumsulfat zu, schüttelt um und filtrirt. Das Filtrat wird nach Zusatz von Baryumcarbonat mit Kupfersulfat titrirt und so die Gallussäure gefunden. Die Gerbsäure berechnet man aus der Differenz. 1 g Gerbsäure verbrauchte 50 ccm  $\frac{1}{4}$ -Normal-Kupfersulfatlösung, 1 g Gallussäure 90 ccm. *Vt.*

Harry Snyder. Notes on Löwenthal's method for the determination of tannin<sup>2)</sup>. — Snyder oxydirt tanninhaltige Lösungen mit Kaliumpermanganat und wendet Indigo als Indicator an. Die Färbung schlägt von Dunkelblau in Gelb um. *Vt.*

G. Fleury. Gerbsäurebestimmung<sup>3)</sup>. — Verfasser fällt die Gerbsäure mit einer gewogenen Menge Eiweiss. *Vt.*

F. X. Moerk. Zur Bestimmung von Vanillin<sup>4)</sup>. — Verfasser bestimmt den Vanillingehalt colorimetrisch. Vanillin giebt nämlich mit Bromwasser und Eisenvitriol eine blaugrüne Färbung. Um Vanillin in Extracten zu bestimmen, behandelt er den Extract zuvor mit frisch gefälltem Bleihydroxyd und führt dann die colorimetrische Bestimmung nach angegebenem Princip aus. *Vt.*

**Aetherische Oele. Balsame. Kautschuk.** — Rudolf Benedikt und Hugo Strache. Zur Analyse der ätherischen Oele<sup>5)</sup>. — Für die ätherischen Oele ist nach Rudolf Benedikt und Hugo Strache die Reaction der in denselben enthaltenen Aldehyde und Ketone mit Phenylhydrazin maßgebend. Durch Zusammenbringen der ätherischen Oele mit gewogenen Mengen von Phenylhydrazin, Oxydation des überschüssigen Hydrazins mit Chamäleon und Messung des Stickstoffs erhält man die Carbonylzahl. Um die Spannung der Benzoldämpfe, die auch bei der Oxydation entstehen, zu eliminiren, ersannen die Verfasser einen besonderen Meßcylinder. Das Benzol wird durch Alkohol, der

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 412. — <sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 560. —

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 299; Journ. de Pharm. d'Anvers 1892, S. 252. —

<sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 242—243; Ref.: Amer. J. Pharm. 63, 572. —

<sup>5)</sup> Monatsh. Chem. 14, 270.

einfließt, gelöst, der Alkohol dann durch Wasser verdrängt und der restirende reine Stickstoff gemessen. *Vt.*

Ed. Hirschsohn. Beiträge zur Prüfung ätherischer Oele<sup>1)</sup>. — Verfasser erörtert einige Reactionen zur Prüfung ätherischer Oele und verweist auf seine vor zwei Jahren über dasselbe Gebiet gemachten Publicationen. Die Reagentien, mit denen er die einzelnen Fractionen der verschiedensten ätherischen Oele versetzt, sind Brom-Chloroform, Essigsäurereagens, Eisenchlorid und bei einigen Oelen fuchsin-schweflige Säure. Zum Nachweis von Cineol (Eucalyptol) bedient er sich der von ihm angegebenen Cineolreaction<sup>2)</sup>. *Vt.*

E. Hirschsohn. Beiträge zur Prüfung ätherischer Oele<sup>3)</sup>. — Hirschsohn betrachtet Melissenöl als reines Citronellaöl oder als ein Gemenge desselben mit Citronenöl. Es folgt Einiges über *Oleum menthae crispae*. *Vt.*

Ed. Hirschsohn. Ueber eine Reaction auf Cineol und Nachweis desselben in ätherischen Oelen<sup>4)</sup>. — Ein cineolhaltiges ätherisches Oel giebt mit Jodol eine krystallisirte Verbindung, deren Zusammensetzung Verfasser nicht näher studirt hat. Um Cineol in irgend einem ätherischen Oele nachzuweisen, werden 3 bis 15 Tropfen desselben in ein Reagensglas gebracht und 0,01 bis 0,05 g Jodol eingetragen, innerhalb 24 Stunden scheiden sich, falls Cineol zugegen war, Krystalle ab, die mit Petroläther gewaschen werden. Mit Kalilauge erhitzt, entwickeln diese Krystalle einen intensiven Geruch nach Cineol. Verfasser zählt einige Oele auf, in denen Cineol nachgewiesen wurde. *Vt.*

Kobbe. Ueber die Werthbestimmung des Bergamottöles<sup>5)</sup>. — Verf. glaubt, daß das Bergamottöl nicht von constanter Zusammensetzung ist, sondern die einzelnen Bestandtheile Limonen, Dipenten, Linalool und Bergapten in wechselnden Mengen enthält. *Vt.*

Fernaud Ranwez. Ueber die Bestimmung der ätherischen Oele in destillirten aromatischen Wässern<sup>6)</sup>. — In 200 ccm des aromatischen Wassers werden 60 g Seesalz gelöst, dann wird zweimal mit 40 ccm, einmal mit 20 ccm Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und in einen Kolben, in den 5 g Olivenöl eingewogen sind, filtrirt. Der Aether wird verdunsten gelassen und das Olivenöl + ätherischem Oel gewogen. *Vt.*

<sup>1)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 27—37. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 49—52. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, II, 777; Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 545—549. — <sup>4)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 49 u. 67. — <sup>5)</sup> Chem. Centr. 64, II, 164; Apoth.-Zeitg. 8, 238—239. — <sup>6)</sup> Ref.: Zeitschr. anal. Chem. 32, 495.

E. Hirschsohn. Zur Prüfung des Perubalsams<sup>1)</sup>. — Verfasser bespricht einige Reactionen zur Prüfung der Reinheit des Perubalsams. Ein Petrolätherauszug des reinen Perubalsams färbt sich mit wässeriger Kupferacetatlösung geschüttelt nicht, sind aber Terpentin, Canadabalsam, Harzöl, Copaivabalsam oder flüssiger Storax zugegen, so zeigt der Petrolätherextract eine blaugrüne Färbung. Die Kupferacetatlösung wird durch Lösen von 1 g Kupferacetat in 1 Liter Wasser hergestellt. Tolubalsam und Benzoë lassen sich durch diese Reaction nicht nachweisen. Die Anwesenheit von Tolubalsam erkennt man an dem Festwerden mit Kalkhydrat. *Vt.*

Ed. Hirschsohn. Ueber den Nachweis des Gurjunbalsams im Copaivabalsam<sup>2)</sup>. — Um eine Verfälschung des Copaivabalsams mit Gurjunbalsam nachzuweisen, kann man sich zweier Wege bedienen. 1. 2 bis 4 Tropfen des Balsams werden zu 1 bis 2 ccm einer Lösung von 1 g concentrirter Schwefelsäure in 25 g reinem Essigäther hinzugefügt, es darf keine rothe oder violette Färbung eintreten. 2. 1 Vol. des Balsams wird mit 3 bis 4 Vol. Wasser einige Male geschüttelt, durch ein nasses Filter filtrirt und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Salzsäure von 1,12 spec. Gew. versetzt; es darf im Laufe von 10 Minuten keine rosa Färbung der Mischung eintreten. *Vt.*

D. Holde. Zur Untersuchung von Kautschukwaaren<sup>3)</sup>. — Nach D. Holde zerreibt man Kautschuk an einer Stahlfeile, bringt 1 g auf ein Filter und laugt mit Alkohol-Aether aus. War der Kautschuk mit Oel imprägnirt, so geht dasselbe in Lösung. Reinem Kautschuk werden 3,7 bis 7,1 Proc. Oel entzogen. *Vt.*

D. Holde. Zur Untersuchung von Kautschukwaaren<sup>4)</sup>. — D. Holde liefert Beiträge zum Nachweis von fetten Oelen im Kautschuk nach Henriques mittelst alkoholischer Kalilauge. *Vt.*

R. Henriques. Beiträge zur Kenntniss der Kautschuk-surrogate<sup>5)</sup>. — Nach Mittheilungen von R. Henriques kommen unter dem Namen „*Faktis*“ zwei Sorten von Kautschuksurrogaten im Handel vor, nämlich weisse und braune Faktis. Die weissen Faktis werden durch Behandeln von Oelen mit Chlorschwefel in der Kälte erhalten, und ihren charakteristischen Bestandtheil bildet der bedeutende Chlorgehalt. Die braunen Faktis dagegen werden durch Kochen der Oele mit Schwefel gewonnen. Zur Bildung

<sup>1)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 369, 385, 401. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 673. —

<sup>3)</sup> Chemikerzeit. 17, 1634. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, I, 866; Mitth. Königl. Techn.

Vers. Berl. 10, 315—317. — <sup>5)</sup> Chemikerzeit. 17, 634—638.

der weißen Faktis bedarf es verschiedener Mengen Chlorschwefel für die verschiedenen Oele, so geben 100 Thle.:

Leinöl	mit 25 Thln. $S_2Cl_2$	noch nicht, wohl aber mit 30 Thln. $S_2Cl_2$						feste Faktis
Mohnöl	" 30	" $S_2Cl_2$	"	"	"	"	" 35	
Rüböl	" 20	" $S_2Cl_2$	"	"	"	"	" 25	
Cottonöl	" 40	" $S_2Cl_2$	"	"	"	"	" 45	
Olivöl	" 20	" $S_2Cl_2$	"	"	"	"	" 25	
Ricinusöl	" 18	" $S_2Cl_2$	"	"	"	"	" 20	

Ferner zeigte es sich, daß die durch Erhitzen an der Luft oxydirten Oele zur Faktisbildung weniger Chlorschwefel bedürfen als nicht oxydirte. Erhitzt man z. B. Leinöl einige Stunden an der Luft auf 250 bis 300°, so findet man, daß, während vorher 100 Thle. Oel mindestens 30 Thle. Chlorschwefel gebraucht hatten, jetzt 10 Proc. Chlorschwefel zur Festmachung genügen. Die im Handel vorkommenden weißen Faktis sind entweder aus oxydirtem Rüböl oder aus oxydirtem Cottonöl dargestellt. Die chemische Untersuchung der weißen Faktis ergab, daß die beiden Bestandtheile des Chlorschwefels dem Oelmolekül glatt einverleibt werden, indem der Chlorschwefel in der Hauptsache die ungesättigten Fettsäureglyceride in gesättigte überführt. Beim Verseifen der Faktis mit alkoholischer Natronlauge scheinen sich aus den übrigen Faktis Schwefelderivate der Oelsäurereihe  $C_nH_{2n-2}O_2$  zu bilden, während Ricinusöl-Faktis in Derivate der Oxy-Leinölsäurereihe  $C_nH_{2n-4}O_3$  übergeführt werden. Das an ein Kohlenstoffatom gebundene Chlor wird dabei mit einem Wasserstoffatom des benachbarten Kohlenstoffatoms als Chlorwasserstoff eliminirt und damit die doppelte Bindung bewirkt. In einer weiteren Mittheilung macht Henriques<sup>1)</sup> noch darauf aufmerksam, daß man auch durch Behandeln eines Gemisches von Rüböl und Stearin oder Cocosfett mit Chlorschwefel zu Producten gelangt, deren analytische Constanten denen der Faktis aus oxydirtem Cottonöl sehr ähnlich sind.

Wt.

R. Henriques. Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaaren. II.<sup>2)</sup> — R. Henriques suchte im Anschluß an seine<sup>3)</sup> frühere Mittheilung über die quantitative Trennung von Gemischen von Kautschuk und jenen Kautschukderivaten, die durch Einwirkung von Schwefel oder Schwefelchlorür auf fette Oele entstehen, vermittelst alkoholischer Natronlauge festzustellen, wie sich die beiden Sorten von Kautschuk-

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, 916. — <sup>2)</sup> Daselbst, S. 707—709. — <sup>3)</sup> Daselbst 16, 1595, 1623, 1644.

surrogaten, die weissen Faktis, die durch Behandeln von Oelen mit Chlorschwefel in der Kälte entstehen, und deren charakteristischen Bestandtheil der bedeutende Chlorgehalt ausmacht, und die weit schwefelreicheren, dagegen chlorfreien braunen Faktis, die durch Kochen der Oele mit Schwefel gewonnen werden, welche beide gleichmäfsig von alkoholischer Natronlauge gelöst und auf diese Weise vom Kautschuk getrennt werden, sich in den Gummiwaaren von einander unterscheiden lassen. Er fand, dafs die Gegenwart gröfserer Mengen von Chlor in einem surrogathaltigen Kautschuk auf die Anwesenheit von weissen Faktis schliesen läfst, während aus der Schwefelbestimmung der durch alkoholisches Natron aus dem Kautschuk extrahirten Fettsäuren sich ergibt, ob ein schwefelfreies Oel oder aber brauner Faktis zugegen war, indem die durch Verseifung der Faktis gewonnenen Fettsäuren, annähernd ebenso viel Schwefel, wie die angewendeten Surrogate selbst, die Fettsäuren der braunen Faktis demgemäfs über 10 Proc. Schwefel enthalten. Die Annahme, dafs Chlor sich kaum anders im Weichgummi finden könnte, als in Form von weissen Faktis, bezieht sich nur auf solche Kautschuke, die nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Behandeln mit Schwefel oder Schwefelmetallen bei 100 bis 130° vulcanisirt sind. Der sogenannte Patentgummi, welcher aus Gummiplatten gefertigt wird, die nicht durch Walzen des Rohgummis, sondern durch Schneiden von Kautschukblöcken hergestellt sind, wird dagegen meist nach einem zweiten sogenannten kalten Vulcanisationsverfahren von Parkes vermittelt Schwefelchlorür erzeugt und die Untersuchung desselben ergab, dafs auch Patentgummiplatten aus Gemischen von Kautschuk und Faktis hergestellt werden. Die früher (l. c.) angegebene Methode zur Trennung von Kautschuk und Kautschuk-surrogaten hat auch für ihn volle Geltung, da der nach dem kalten Verfahren vulcanisirte Kautschuk sich in alkoholischer Natronlauge ebenso wenig löst, wie der auf gewöhnlichem Wege vulcanisirte Kautschuk.

Wt.

J. Brand. Ueber die Analyse von Brauerpech <sup>1)</sup>. — J. Brand theilt seine Versuche über die Analyse von Brauerpech mit. Er untersucht das Pech in Bezug auf seinen Gehalt an Paraffin und Wachsarten, in Bezug auf den Schmelzpunkt, Harzölgehalt und den Gehalt an fetten Oelen.

Vt.

**Alkaloide. Bitterstoffe.** — Hugounenq. Laboratoriumsnotizen über einige toxikologische Reactionen. (Die Auffindung

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 668; Zeitschr. ges. Brauw. 16, 67—71.



von pflanzlichen Alkaloiden)<sup>1)</sup>. — Aus einem in Fäulniß über-  
gegangenen Cadaver wurde eine Substanz isolirt, die sich wie  
Digitalin verhielt, aber keine Reaction mit Alkohol, Schwefel-  
säure und Eisenchlorid gegeben hat. In dem Amylalkoholauszug  
aus dem Cadaver ist eine Substanz erhalten, die mit dem Fröhde-  
schen Reagens wie Morphin reagirt, nur zeigt die erhaltene  
Färbung beim Verschwinden andere Farbenerscheinungen wie bei  
Morphin. Es wurden damit auch ähnliche Reactionen, wie sie  
Solanin giebt, erhalten. *Wr.*

Alex. Grandval und Henri Lajoux. Bestimmung der  
Alkaloide mittelst Quecksilberjodid-Kaliumjodid<sup>2)</sup>. — Verfasser  
beschreiben ein Verfahren zur Fällung der Alkaloide in Drogen  
mittelst Quecksilberjodid-Kaliumjodid. *Vt.*

Van Ledden-Hulsebosch. Bestimmung der Alkaloide<sup>3)</sup>. —  
Die *Bestimmung der Alkaloide*, speciell im Extractum chinae  
liquidum de Vrij, wird in einem besonderen Apparate vor-  
genommen, in welchem die mit Natronlauge versetzte wässrige  
Extractlösung mit Aether erschöpft wird; durch Verdampfen der  
ätherischen Lösung im tarirten Kölbchen erhält man die Alkaloide.  
Diese Methode eignet sich zur Bestimmung von Alkaloiden in  
narcotischen und anderen Extracten im Allgemeinen. *Ld.*

Frøde Lieunigh. Ueber die Methode zur Bestimmung von  
Alkaloiden nach Van Ledden-Hulsebosch<sup>4)</sup>. — Verfasser ver-  
öffentlicht seine Resultate, zu denen er bei Gelegenheit der  
Nachprüfung der verschiedenen Alkaloidbestimmungsmethoden ge-  
langt ist. *Vt.*

Gottfried Liljenström. Ueber eine neue Methode, Alkaloide  
aus Extracten abzuscheiden<sup>5)</sup>. — Bezugnehmend auf eine Arbeit  
von E. Dieterich, in welcher derselbe eine Reihe von Extract-  
untersuchungen, die er mittelst des von van Ledden-Hulse-  
bosch construirten Apparates ausgeführt, angiebt und eine sehr  
strenge Kritik über dieses Verfahren übt, theilt Liljenström mit,  
daß er nach diesem Verfahren immer gute Resultate erzielt habe.  
Er weist darauf hin, daß Dieterich nicht die genauen Vor-  
schriften eingehalten habe. Nach Versuchen des Verfassers läßt  
sich die Extractionszeit abkürzen, wenn man chloroformhaltigen  
(5 bis 10 Proc.) Aether zum Perforiren anwendet. Ferner spielt

<sup>1)</sup> J. pr. Chem. [5] 27, 14; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 369. — <sup>2)</sup> Chem.  
Centr. 64, II, 668; Rev. intern. falsific. 6, 207—209. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal.  
Chem. 32, 376—377. — <sup>4)</sup> Ref.: Chem. Centr. 64, II, 890; nach Pharm.  
Centr.-H. 34, 591—593. — <sup>5)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 777.

die Dichte des Extractes, die man durch Zusatz von Natriumsulfat steigern kann, eine Rolle. Bei Anwendung von chloroformhaltigem Aether bilden die Alkaloide eine colloide Masse, bei Gebrauch von Aether allein, unter Beobachtung der von van Ledden-Hulsebosch angegebenen Manipulationsweise werden die Alkaloide in guten Krystallen erhalten. Als eine Verbesserung des Apparates würde es sich nach Ansicht des Verfassers empfehlen, der Basis des Extractionsraumes eine mehr zugespitzte, conische Form zu geben. Bei chlorophyllhaltigen Extracten erhält man nach van Ledden-Hulsebosch's Methode einen stark gefärbten Rückstand. Farblos wird jedoch das Perforat durch vorausgehende Behandlung der Extractlösung mit Bleiacetat nach Itallie's Methode oder durch vorherige Behandlung mit Baryumhydrat und Ausfällen mit Kohlensäure (Beckurts) und verdünnter Schwefelsäure.

*Tr.*

Lindemann und Motteu. Sur une nouvelle méthode de recherche des alcaloides, de la saccharine et de l'acide salicylique<sup>1)</sup>. — Lindemann und Motteu überschichten die auf Alkaloide, Saccharin und Salicylsäure zu untersuchenden Flüssigkeiten oder festen Körper mit Chloroform und vermeiden durch dieses Ueberschichten das Auftreten von Emulsionen, andererseits geht aber der gesuchte Körper doch in das Chloroform über. *Vt.*

Ranwez. Ueber die Bestimmung der Alkaloide in galeischen Präparaten, die Aconitum Belladonna, Hyoscyamus Stramonium und Cicuta enthalten<sup>2)</sup>. — Ranwez giebt einige Rathschläge zum Nachweis von Alkaloiden in Tincturen, Oelen, Salben und Pflastern.

*Vt.*

Guillot. Ein neues Verfahren zur schnellen Bestimmung des Caffeïns<sup>3)</sup>. — 1. Bestimmung des Caffeïns im Thee. 5 g Thee werden mit 100 ccm Wasser 20 Minuten lang gekocht, dann werden 5 g Calciumoxyd hinzugegeben, es wird 15 Minuten gekocht und durch ein Colirtuch abgesehen, der Rückstand wird noch zweimal ausgekocht. Die vereinigten Lösungen werden mit 50 ccm Chloroform extrahirt, das Chloroform verdunstet und das restirende Caffeïn gewogen. Das Ausschütteln ist dreimal zu wiederholen. 2. Bestimmung des Caffeïns im Kaffee. Der fein geriebene Kaffee wird zuerst eine halbe Stunde, dann zweimal eine Viertelstunde lang ausgekocht, dann verfährt man wie beim Thee:

---

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 9, 441. — <sup>2)</sup> Ref.: Chem. Centr. 64, II, 890; J. Pharm. Chim. 28, 264—269. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 865; Apoth.-Zeitg. 8, 132.

Ungebrannter Kaffee enthielt 1,02 bis 1,03 Proc. Caffein.

Gebrannter	"	"	1,16	"	1,172	"	"	
Thee	"	"	0,544	"	2,716	"	"	Vt.

A. Grandval und H. Lajoux. Bestimmung des Caffeins in den Gewächsen<sup>1)</sup>. — Verfasser benutzen zur Freimachung des Caffeins Ammoniak, da die alkalischen Erden mit Caffein Verbindungen eingehen, aus denen das Alkaloid mit Chloroform nicht vollkommen extrahirt werden kann. Vt.

Heinrich Brunner und Heinrich Leins. Zur quantitativen Trennung von Theobromin und Caffein<sup>2)</sup>. — Die Trennung des Caffeins vom Theobromin mittelst Petroläther, in dem Theobromin unlöslich ist, und nachheriges Aufnehmen des letzteren in Chloroform, liefert kein reines Alkaloid. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, das Theobromin aus dem reinen Gemisch der beiden Alkaloide als Theobrominsilber zu isoliren. Zu diesem Zwecke löst man das Gemisch (0,2 bis 0,5 g) in 200 ccm Wasser, versetzt mit 5 ccm Ammoniak und kocht nach Hinzufügen von 0,6 g salpetersaurem Silber, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Man filtrirt den Niederschlag bei 30° ab, wäscht mit Wasser von 30° nach und trocknet dann bei 110°. Brauchbare Zahlen konnten aus dem aus Rohdrogen isolirten Alkaloidgemisch mittelst dieser Methode nicht erhalten werden. Tr.

P. Süfs. Ueber die quantitative Bestimmung des Theobromins in den Cacaobohnen<sup>3)</sup>. — P. Süfs bestimmt Theobromin in den Cacaobohnen in folgender Weise: 3 g Substanz werden mit 3 g feinem Quarzsand verrieben und 10 Stunden lang mit Petroläther extrahirt. Den Rückstand kocht man mit 200 ccm Wasser und 6 g geschlammtem Bleioxyd, colirt, preßt aus und kocht den Colirrückstand noch mit Wasser aus. Man filtrirt und engt bis auf 10 ccm ein. Die eingeengte Flüssigkeit wird jetzt mit 100 ccm Chloroform extrahirt. Man destillirt jetzt das Chloroform ab und wägt das restirende Theobromin. Vt.

H. Beckurts. Beiträge zur chemischen Kenntnifs der Cacaobohnen<sup>4)</sup>. — H. Beckurts liefert werthvolle Beiträge zur Bestimmung des Cacaofettes, des Theobromins und der Stärke in den Cacaobohnen. Vt.

Karl Wulff. Beiträge zur Kenntnifs der Nucleinbasen<sup>5)</sup>. — Verfasser bespricht die Pikrate der verschiedenen Nucleinbasen.

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, II, 166; J. Pharm. Chim. 27, 545—549. — <sup>2)</sup> Schweiz. Wochenschr. 31, 85—87; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 802. — <sup>3)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 57. — <sup>4)</sup> Arch. Pharm. 231, 687. — <sup>5)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 17, 495—500.

Das Hypoxanthin-pikrat ist nach diesen Untersuchungen nicht so unlöslich wie die Pikrate des Guanins und Adenins, doch ebenfalls schwer löslich. Eine Trennung des Guanins vom Hypoxanthin ist mit Hilfe der Pikrate nicht zu erreichen. Charakteristisch ist ferner die Löslichkeit des Adenin-pikrats in einer Lösung von Natriumphosphat. *Vt.*

J. Horbaczewski. Ueber die Trennung der Harnsäure von den Xanthinbasen<sup>1)</sup>. — Eine Methode, um Harnsäure sowohl von Xanthin als auch von Guanin zu trennen, beruht auf dem Verhalten dieser Körper zu Schwefelsäure. Löst man nämlich die zu untersuchende Substanz in concentrirter Schwefelsäure und verdünnt mit der vierfachen Menge Wasser, so fällt die Harnsäure nach kurzer Zeit aus, während Xanthin und analog das Guanin in Lösung bleibt, welche Basen man mittelst ihrer Silberverbindungen abscheiden kann. *Vt.*

J. E. de Vrij. Uebèr die Prüfung des Chinins<sup>2)</sup>. — Verfasser hat durch eine Reihe von Analysen ermittelt, daß die von der Ph. Neerl. angegebene Ammoniakprobe doch empfindlicher sich erweist als seine Chromatprobe, doch sei die erstere viel zeitraubender und erfordere sehr sorgfältiges Arbeiten. *Tr.*

J. E. de Vrij. Untersuchung von gerbsaurem Chinin<sup>3)</sup>. — Von Guldensteeden-Egeling ist neuerdings zum Ausschütteln des Chinins anstatt Aether Chloroform vorgeschlagen worden. Bei dieser Methode erhält man nach Verfasser allerdings scheinbar eine höhere Ausbeute, doch ist das gewonnene Chinin nicht rein. Die Chloroformextraction war von genannten Autoren empfohlen worden, weil Aether das Cinchonin nicht völlig extrahirt, doch meint de Vrij, bei der alten Methode der Ausschüttelung zu bleiben sei richtiger. *Tr.*

Prunier und Cheynet. Gemischte wässerige Lösungen von Chinin und Cinchonidinsulfat<sup>4)</sup>. — Löst man Gemische der beiden Salze in heißem Wasser und läßt abkühlen, so krystallisirt das Chininsulfat zuerst aus. *Vt.*

Alex. Grandval und Henri Lajoux. Bestimmung der Alkaloide in den Pflanzen<sup>5)</sup>. — Verfasser gebrauchen die Methode, die sie für die Bestimmung von Coffein angegeben haben, auch zur Bestimmung des Emetins und Cocaïns. Zur Bestimmung des

<sup>1)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 107. — <sup>2)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 163—166; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 295. — <sup>3)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 289—292; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 1006. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, I, 538; Ref.: J. Pharm. Chim. 27, 120—222. — <sup>5)</sup> Russ. Zeitschr. Pharm. 32, 567—568; Rev. intern. falsific. 6, 186—188; Chemikerzeit. 17, 235, Rep.

Emetins schüttelt man 8 ccm Aether, 3 ccm Alkohol von 95 Proc. und 2 ccm Ammoniak durch einander, gießt das Gemisch, so daß eine Trennung vermieden wird, schnell auf 10 g gepulverte Ipecacuanhawurzel und verreibt. Zur Extraction bringt man die Masse in ein Probirglas, das mit Baumwolle verstopft ist. Nach dem Auswaschen mit 100 ccm Aether tritt durch Kaliumquecksilberjodid, nach dem Ansäuern mit verdünnter  $H_2SO_4$ , keine Reaction mehr ein. Die Masse ist somit erschöpft. Im Scheidetrichter entzieht man darauf der ätherischen Lösung das Emetin durch Schwefelsäure und setzt es durch Zusatz von kaustischem Alkali wieder in Freiheit. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man das Emetin rein und kaum gelblich gefärbt. Die durchschnittliche Ausbeute beträgt 1,6 bis 1,8 Proc. Cultivirte Pflanzen liefern oft weit geringere Mengen. — Die Cocainbestimmung wird analog ausgeführt. Von dem gleichzeitig dabei abgeschiedenen Ecgonin trennt man das Cocaïn durch Versetzen der Lösung mit Bromwasserstoff, Erwärmen und Hinzufügen einer concentrirten Bromkaliumlösung. Das Cocaïn wird hierdurch als Bromkaliumdoppelsalz gefällt. Man wäscht dasselbe mit verdünnter Bromkaliumlösung aus, behandelt mit Kaliumhydroxyd und Aether. Das Cocaïn setzt sich in farblosen Krystallen ab. Diese Methode kann auch allgemein für alle Alkaloide benutzt werden, nur muß man für die in Aether unlöslichen Alkaloide passende Lösungsmittel anwenden, z. B. für Chinin Chloroform. *Mt.*

Schärges. Eine Cocainreaction <sup>1)</sup>. — Als Identitätsreaction für Cocaïn schlägt Schärges die Liebermann'sche Reaction in folgender Weise vor: 0,02 g salzsaures Cocaïn werden in einem Tropfen Wasser und 1 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst. Die farblose Lösung bildet mit einem Tropfen Kaliumbichromatlösung einen rasch wieder verschwindenden Niederschlag. Erwärmt man, so schlägt die rothgelbe Farbe der Lösung in Grün um, zugleich entweicht Benzoësäure. Von den Morphinsalzen unterscheiden sich die Cocainsalze dadurch, daß der durch Aetzalkalien oder Ammoniak entstandene Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. *Vt.*

Sonnié-Moret. Ueber den toxikologischen Nachweis des Cocains <sup>2)</sup>. — Verfasser empfiehlt den Nachweis des Cocains

<sup>1)</sup> Ref.: Chem. Centr. 64, II, 888; Schweiz. Wochenschr. 31, 341—343.

— <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 859; Ref.: J. Pharm. Chim. 27, 390—392.

mittelst  $\text{AuCl}_3$ , das eine charakteristische Fällung giebt. Zur Controle kann man dann die Reaction mit Pikrinsäure machen. *Vt.*

W. Lenz. Ueber die Reaction von Cocaïn- und Pilocarpinsalz mit Calomel <sup>1)</sup>. — Verfasser theilt mit, dafs die von ihm für das Cocaïnhydrochlorid angegebene Reaction, welche darin besteht, dafs ein Gemisch von Cocaïnsalz mit Calomel in feuchter Luft oder durch Anhauchen schwarz wird, noch intensiver beim Pilocarpinsalz eintritt. *Tr.*

C. C. Keller. Die Bestimmung des Emetins in Radix Ipecacuanhae und in Extractum Ipecacuanhae fluidum <sup>2)</sup>. — Verfasser bespricht die allgemeinen Methoden zur Prüfung der narkotischen Extracte und hebt als die beste die von O. Schweifsinger und G. Sarnow hervor, die im Wesentlichen auf der Ausschüttelung des Extracts mit ammoniakalischer Chloroform-Aether-Mischung beruht. *Tr.*

C. C. Keller. Die Bestimmung des Emetingehaltes der Radix Ipecacuanhae <sup>3)</sup>. — Für sein bereits früher beschriebenes Verfahren zur Bestimmung des Emetingehaltes hat Verfasser zwei neue Modificationen geschaffen, die beide in kurzer Zeit gute Resultate liefern. Die Droge mufs völlig trocken sein und wird zu diesem Zwecke in pulverisirtem Zustande über Schwefelsäure oder Aetzkalk getrocknet, da Erhitzen auf 100° leicht eine Verkleisterung der Stärke zur Folge hat. *Verfahren I.* 12 g Ipecacuanhaepulver werden durch Aether entfettet, in ein tarirtes 200 ccm-Medicin Glas gespült, der Aether auf 90 g ergänzt und 30 g Chloroform zugesetzt. Nach fünf Minuten fügt man 10 ccm 10 proc. Ammoniak hinzu und schüttelt die Mischung während einer halben Stunde wiederholt kräftig um, setzt dann 10 ccm Wasser zu und schüttelt von Neuem zwei bis drei Minuten. Nach dem Klären der Lösung giefst man 100 g ab, destillirt Aether und Chloroform ab, behandelt den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Aether, trocknet auf dem Wasserbade, wägt und titrirt. *Verfahren II.* 12 g Ipecacuanhaepulver werden in einem 200 ccm-Glase mit 90 g Aether und 30 g Chloroform wiederholt geschüttelt. Nach fünf Minuten fügt man 10 ccm Ammoniak, nach einer halben Stunde 10 ccm Wasser hinzu, giefst dann 100 ccm der klaren Lösung ab und schüttelt im Scheidetrichter

<sup>1)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 79. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 235; Ref.: Schweiz. Wochenschr. 30, 501—505 und Chem. Centr. 64, I, 322; Schweiz. Wochenschr. 30, 509—514. — <sup>3)</sup> Schweiz. Wochenschr. 31, 473—477 und 485—489; Ref.: Chem. Centr. 65, I, 236—238.

dreimal mit 1 proc. Salzsäure aus. Die saure Alkaloidlösung macht man mittelst Ammoniak alsdann alkalisch und schüttelt dann zweimal mit je 50 g einer Mischung von 2 Thln. Aether und 3 Thln. Chloroform aus. Den Auszug filtrirt man in ein tarirtes Kölbchen, destillirt das Lösungsmittel ab, trocknet den Rückstand. wägt und titirt. Das erstgenannte Verfahren dauert etwas länger, giebt aber stets einige Milligramm Alkaloid mehr als das zweite Verfahren. Da die letzten Reste des Chloroforms dem Alkaloidrückstand sehr fest anhaften, so löst man den Rückstand am besten in 5 ccm absolutem Alkohol, verdunstet das Lösungsmittel, behandelt den Rückstand zweimal mit je 5 ccm Aether und entfernt die Aetherdämpfe auf dem Wasserbade durch einen Luftstrom. Nach Versuchen des Verfassers verdient die Titrationsmethode mit N-Säure von Beckurts entschieden den Vorzug vor anderen titrimetrischen Methoden bei der Bestimmung des Emetins. Nach Kunz entspricht 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Normal-HCl = 0,0254 g Emetin. Verfasser hat nun 11 verschiedene Ipecacuanhaesorten untersucht. Als Mindestgehalt an Emetin fordert Verfasser 2,5 bezw. 2,6 Proc. Verfasser hat zum Schlusse noch die Frage zu beantworten gesucht, ob der Holzkern werthlos sei oder noch erheblich Emetin enthalte. Verfasser hat den Emetingehalt des Holzes auf ein Sechstel bis ein Fünftel von dem der Rinde ermittelt.

Tr.

Arthur Meyer. Bestimmung des Emetingehaltes in der Radix Ipecacuanhae<sup>1)</sup>. — 11,09 g Pulver der Rio-Droge werden im 200 ccm-Kolben mit 50 ccm Wasser und 5 ccm Essigsäure (D. 1,06) übergossen, bei 25° zwei Tage stehen gelassen, dann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und filtrirt. Dann werden je 20 ccm der Lösung mit 5 ccm Alkohol (D = 0,83) versetzt und mit  $\frac{1}{200}$ -Normal-Kaliumquecksilberjodidlösung bis zur vollkommenen Ausfällung titirt. 17,2 ccm der Titirflüssigkeit brachten noch eine schwache Trübung hervor, 17,4 keine Trübung mehr. Der Emetingehalt der Droge ergibt sich hiernach zu 1,94 Proc. Ft.

Cannepin und van Eyk. Untersuchung über die Bestimmung des Morphins im Opium<sup>2)</sup>. — Zur Extraction des Opiums verwendet man bei genauen Bestimmungen 100 ccm einer Lösung, die 0,805 g salzsaures Morphin in 1 Liter enthält, um den Fehler gut zu machen, der durch den Morphinverlust bedingt ist. 10 g Opium werden mit 4 g gelöschtem Kalk zerrieben,

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 1048: Apoth.-Zeitg. 8, 178—180. — <sup>2)</sup> Bull. soc. chim. 9, 437.

100 ccm obiger Lösung hinzugefügt, filtrirt; in 20 ccm des Filtrats bestimmt man den Trockenrückstand, dann wägt man 52 g des Filtrats ab, fügt 10 ccm Aether und 0,5 g Salmiak hinzu, läßt zwei Stunden stehen, filtrirt durch ein gewogenes Filter und wäscht mit einer Morphinlösung, die 0,42 g im Liter enthält. Das bei 98° getrocknete Filter bringt man zur Wägung. *Vt.*

B. J. C. de Wijs. Bestimmung von Morphin im Opium<sup>1)</sup>. — Verfasser hat drei Methoden angewandt. 1. Die Methode der Pharm. Neerl., 2. die Dieterich'sche Methode und 3. die kürzlich von Cannepin und van Eyk empfohlene. Er erhielt dabei folgende Resultate:

Nr.	C. u. v. E.	Ph. N.	D.
1. . .	11,1 Proc.	10 Proc.	9,1 Proc.
2. . .	12,5 "	11,3 "	10,1 "
3. . .	10 "	9,1 "	8,05 "
4. . .	11,45 "	10,25 "	9,30 "
5. . .	11,3 "	10,1 "	9,2 "

Die höchsten Zahlen wurden also nach der Methode von Cannepin und van Eyk erhalten. *Tr.*

Victor Vedrödi. Analyse des Tabaks und seiner Fabrikate<sup>2)</sup>. — Victor Vedrödi kritisirt die Nicotinbestimmungsmethoden von Thomas Kosutäng<sup>3)</sup> und R. Kifsling<sup>4)</sup> in längerer Abhandlung. *Vt.*

K. Kifsling. Zur Bestimmung des Nicotins im Tabak<sup>5)</sup>. — R. Kifsling polemisiert gegen die Einwände, die V. Vedrödi gegen seine Methode macht (Zeitschr. anal. Chem. 32, 277). Vedrödi behauptet nämlich, daß sich Nicotin mit dem Aether verflüchtige, welchen Einwand Kifsling als unbegründet zurückweist. *Vt.*

G. Heut. Coniin und Nicotin<sup>6)</sup>. — G. Heut beschreibt ein Verfahren zur quantitativen Trennung von Coniin und Nicotin. *Vt.*

G. Heut. Beiträge zur Bestimmung des Nicotiningehaltes der Tabake<sup>7)</sup>. — G. Heut bespricht etliche Verfahren der Nicotinbestimmungen und kommt zu dem Schlusse, daß die Methode von Kifsling den anderen vorzuziehen sei. *Vt.*

J. Schermer. Zwei neue Reactionen auf Santonin<sup>8)</sup>. — Wird eine Spur Santonin mit 20 bis 30 mg Cyankalium geschmolzen,

<sup>1)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 282—284; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 738—739. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 277—296. — <sup>3)</sup> Dasselbst 21, 68. — <sup>4)</sup> Dasselbst, S. 64. — <sup>5)</sup> Dasselbst 32, 567—571. — <sup>6)</sup> Arch. Pharm. 231, 376. — <sup>7)</sup> Dasselbst, S. 658. — <sup>8)</sup> Nederl. Tijdschr. Pharm. 5, 50; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 588.



so resultirt eine rothe, schnell rothbraun werdende Masse. Wird die Schmelze mit Wasser oder verdünnter Kalilauge aufgenommen, so erhält man eine braune, stark grün fluorescirende Lösung. Beim Schmelzen von Santonin mit Aetzkali entsteht eine rothe Masse, die sich in Wasser mit rother, bald braungelb werdender Färbung löst. Cantharidin und Pikrotoxin, die bei der Analyse unter Umständen mit Santonin zusammen auftreten können, zeigen diese Reaction nicht. *Tr.*

**Farbstoffe.** — Ferdinand Ulzer. Bestimmung des Indigotins im Indigo<sup>1)</sup>. — Verfasser hat bei Controlversuchen nach seiner bereits veröffentlichten Methode constatirt, daß die Resultate um so besser übereinstimmen, je reiner die Indigoprobe war. Den Grund dieser Erscheinung sucht er darin, daß organische Begleiter des Indigotins bei Gegenwart von Alkali dasselbe in der Hitze theilweise reduciren. Er kocht deshalb 1 g der fein gepulverten Probe mit 50 ccm 5 proc. Natronlauge unter Zusatz von 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zehn Minuten, verdünnt nach dem Erkalten mit dem doppelten Volumen Wasser und filtrirt durch ein gewogenes Filter. Der Niederschlag wird zunächst mit warmem Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure (1:10), dann abermals mit Wasser und schliesslich mit siedendem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat, blafsblau gefärbt, abläuft, dann bei 100° getrocknet, gewogen und verascht, um die Asche in Abzug zu bringen. Wird das alkoholische Filtrat in einer gewogenen Glasschale gesammelt, verdampft und bei 100° getrocknet, so erfährt man annähernd die Menge des Indigoroths. Ein guter Indigo enthielt rund 70 Proc. Indigotin und ca. 3 Proc. Indigoroth. *Tr.*

H. Molisch. Vorkommen und Nachweis des Indicans in der Pflanze<sup>2)</sup>. — Aus den Untersuchungen des Verfassers ergibt sich, daß Indican sich nur in etwa zehn phanerogamen Gattungen des Pflanzenreiches findet. Um auf Indican zu prüfen, kocht man Fragmente der Pflanze circa eine halbe Minute mit 2 proc. Ammoniak, filtrirt über einem Platinconus und schüttelt nach dem Erkalten mit Chloroform aus. Eine zweite Probe behandelt man analog mit 2 proc. Salzsäure. Bei Anwesenheit von Indican tritt bei einer oder auch bei beiden Proben eine Blau- oder Violett-färbung der Chloroformschicht ein. Bei den Indigopflanzen kommt das Indican in verschiedenen Organen und Geweben vor, die Hauptmenge enthalten jedoch die Laubblätter. Die Angaben in

<sup>1)</sup> Mitth. d. k. k. Techn. Gewerbemuseums in Wien 1892, S. 215; Ref. aus Dingl. pol. J. 289, 94. — <sup>2)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 230.

der Literatur, daß *Mercurialis perennis*, *Melampyrum arvense*, *Polygonum Fagopyrum*, *Phytolacca decandra*, *Monotropa Hypopitys*, *Fraxinus excelsior*, *Coronilla Emerus* und *Amorpha fruticosa* Indican enthalten, ist falsch. Tr.

A. G. Green. Ueber die qualitative Untersuchung von Kohlentheerfarbstoffen<sup>1)</sup>. — Verfasser stellt Tabellen auf, in denen die Kohlentheerfarben eingetheilt werden in lösliche und unlösliche, in saure und basische, sowie nach ihrem Verhalten gegen Reductions- und Oxydationsmittel. Vt.

**Eiweißkörper. Blut.** — Ferd. Klug. Ueber eine neue Art der quantitativen Bestimmung von Eiweiß<sup>2)</sup>. — In 4 ccm der eiweißhaltigen Flüssigkeit werden 2 ccm von concentrirter Natronlauge und vier Tropfen einer 10 proc. Kupfersulfatlösung gegeben, durchgeschüttelt, filtrirt und im Filtrat die Intensität der Biuretfärbung mit Hülfe des Glan'schen Spectrophotometers bestimmt. Wr.

G. Guérin. Nachweis des Harnalbumins mit Hülfe der Chromsäure<sup>3)</sup>. — Eine wässrige Lösung von Chromsäure coagulirt Albumin in der Wärme und in der Kälte. Zu 5 bis 6 ccm Harn füge man tropfenweise eine 10 proc. Chromsäurelösung hinzu; entsteht ein Niederschlag, der auch beim Erhitzen nicht verschwindet, so sind Albumine zugegen. Vt.

Heinrich Struve. Zur gerichtlich-chemischen Untersuchung verdächtiger Flecken auf Blut<sup>4)</sup>. — Struve polemisiert gegen Janecek<sup>5)</sup> und führt Beweise dafür an, daß die von den Fliegen herstammenden Flecken auf der Wäsche keine Häminkrystalle liefern können. Wr.

Landois. Zur Ausmittlung von Kohlenoxydgas im Blute<sup>6)</sup>. — 3 ccm Kohlenoxydblut werden mit 100 ccm Wasser mit einigen Tropfen Kalilauge und einer Pyrogallussäurelösung versetzt geschüttelt und vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt. CO-Blut behält die rothe Farbe, normales wird nufsfarbig. Vt.

J. Seegen. Eine neue Methode der Blutenteiweißung zum Behufe der Zuckerbestimmung<sup>7)</sup>. — Man setzt zu 50 ccm Blut 5 ccm concentrirte Essigsäure (spec. Gew. 1,04), verdünnt mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser, erwärmt bis nahe zum

---

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 3—7. — <sup>2)</sup> Centr. f. Physiol. 7, 227; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 499. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 859; Ref.: J. Pharm. Chim. 27, 362. — <sup>4)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 174—178. — <sup>5)</sup> Daselbst 31, 236. — <sup>6)</sup> Chem. Centr. 64, I, 958; D. M.-Z. 1893, S. 256. — <sup>7)</sup> C. Ph. 6, 604; Ref.: Chem. Centr. 64, I, 369—370.

Kochen, setzt 9 bis 10 ccm einer 20 proc. Sodalösung allmählich hinzu und läßt das Ganze einige Minuten bei der Siedetemperatur. Die Flüssigkeit wird durch einen Spitzbeutel filtrirt. *Wr.*

Arnoldo Maggiera. Methode zur Analyse des Käses<sup>1)</sup>. — Der Käse wird in einem Mörser zu Teig zerstoßen und durch ein Sieb (Maschen nicht größer als 1 qmm) gedrückt. Die gesiebte Masse wird noch geknetet und in ein Glasgefäß mit eingeschlifffenem Stöpsel gebracht. Es folgen nun die einzelnen Bestimmungen: 1. Wasserbestimmung. 2 bis 3 g Substanz werden mit 23 g Quarzsand gemischt und bei 100° getrocknet. 2. Fettbestimmung. Die bei 100° getrocknete Substanz wird mit Petroläther (Siedep. 45°) im Soxhlet extrahirt. 3. Rohproteinbestimmung. Das Rohprotein berechnet sich aus dem mit 1 bis 2 g bestimmten Stickstoffgehalte durch Multiplication mit 6,25. 4. Reinprotein. Aus 2 g werden nach der Methode von A. Stutzer die Eiweißkörper getrennt. Der kupferhaltige Niederschlag wird gewaschen und der Stickstoffgehalt desselben (nach Kjeldahl) ergibt, mit 6,25 multiplicirt, das Reinprotein. 5. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs. 2 bis 3 g zerriebene Substanz werden mit Wasser und Magnesia usta destillirt. 6. Der Amidostickstoff bildet die Differenz des Gesamtstickstoffs und des Reinproteinstickstoffs. 7. Die Asche wird durch Verkohlung von 5 g Käse in bekannter Weise bestimmt. *Vt.*

L. Friedländer. Pepsin<sup>2)</sup>. — Verfasser hebt gegenüber Witte nochmals hervor, daß er den größten Werth auf die peptonisirende Kraft des Pepsins legt. Es giebt Pepsine, die, wie nach dem Deutschen Arzneibuch vorgeschrieben ist, 10 g Eiweiß pro 0,1 g Pepsin verflüssigen, aber nur 5 bis 6 g peptonisiren. Man muß daher fordern, daß Pepsin in einer gewissen Zeit eine gewisse Menge Eiweiß peptonisire, so daß durch Salpetersäure kein Niederschlag mehr hervorgerufen wird. Die Wirkung des Pepsins ist nach Verfasser nur eine übertragene, indem das Pepsin Chlorpepsinwasserstoffsäure bildet und nur der Träger der Salzsäure bei der Lösung von Eiweiß ist. *Mt.*

L. Friedländer. Zur Beurtheilung von Pepsinen<sup>3)</sup>. — Die Handelspepsine sind nach ihrer Darstellung und nach den Anforderungen der verschiedenen Pharmakopöen sehr verschieden. Verfasser hält die Forderung der französischen Pharmakopöe.

<sup>1)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 114; Ref.: Arch. f. Hygiene 14, 216. —

<sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 987; Apoth.-Zeitg. 8, 113—114. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 574; Pharm. Zeitg. 38, 71—72.

nach der Pepsin in angesäuertem Wasser vollständig löslich sein soll, für durchaus berechtigt. Die meisten Pepsine enthalten aber noch Reste animalischer Häute, Pepton, Hemialbumose, Syntonin etc. und erfüllen diese Forderung nicht. Die deutschen Präparate sind bei weitem besser, wenn sie auch nicht immer völlig löslich sind. Um reines, wasserlösliches Pepsin zu erhalten, entfernt Verfasser die organischen Beimengungen durch Filtration und die anorganischen Salze durch Dialyse. Vollkommen reines, milchzuckerfreies Pepsin verdaute das 4000 fache seines Gewichtes an Eiweiß. Bei der Prüfung des Pepsins auf die Verdauungskraft gelten auch die verschiedensten Vorschriften. Verfasser hält eine Versuchszeit von sechs Stunden für allein richtig und verlangt, daß nach dieser Zeit die geforderte Menge Eiweiß gelöst und auch völlig peptonisirt sei. Gegenüber Portes behauptet Verfasser, daß geringe Mengen von Alkohol die Pepsinwirkung nicht beeinträchtigen. *Mt.*

T. W. Richardson. Bestimmung der Seide<sup>1)</sup>. — Um neben Wolle und Baumwolle Seide zu bestimmen, fällt man aus 25 g krystallisirtem Nickelsulfat das Nickeloxydul durch Natriumhydroxyd, spült nach dem Auswaschen mit 125 ccm Wasser in eine 250 ccm-Flasche und füllt mit Ammoniak bis zur Marke auf. Die so erhaltene Lösung löst Seide innerhalb zwei Minuten in der Kälte, während sie Wolle und Baumwolle kaum angreift. Zur Bestimmung der Seide im Plüsch siedet man zehn Minuten lang, wodurch nur ca. 0,8 Proc. Baumwolle aufgenommen werden. *Mt.*

F. Gantter. Die Werthbestimmung des Leimleders<sup>2)</sup>. — Löst man nach F. Gantter das Leimgut in Wasser mit etwas Natronlauge und bestimmt den unlöslichen Rückstand, so erhält man die „groben Verunreinigungen“. Dampft man einen aliquoten Theil der Lösung ein und verascht, so bildet das Gewicht der Asche den Werth für den „Rohleim“. Ein aliquoter Theil wird mit Tannin gefällt, im Filtrat ist der „Nichtleim“. Das Tannin entfernt man mittelst Hautpulver, dampft ein und wägt. Die Differenz der Zahlen von Rohleim und Nichtleim bildet den „reinen Leim“. *Vt.*

F. Jean<sup>3)</sup>. Zur Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder, welches für militärische Zwecke bestimmt ist, wird das Leder mit Wasser gekocht und werden dann in der Lösung die freien Säuren (Schwefelsäure, Gerbsäure, Gallussäure) durch

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Ind. J. 12, 426—431. — <sup>2)</sup> Zeitschr. anal. Chem. 32, 413—415. — <sup>3)</sup> Bull. soc. chim. [3] 9, 98—99.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.

Magnesiumcarbonat gesättigt. Die filtrirte Lösung, welche Magnesiumsulfat, andere ursprünglich im Leder vorhandene Sulfate und organische Magnesiumsalze enthält, wird eingedampft, der Rückstand zur Ueberführung der organischen Magnesiumsalze in Magnesia geglüht und mit Wasser ausgelaugt. In der Lösung wird die Magnesia bestimmt und hieraus der Gehalt an freier Schwefelsäure berechnet. *Hf.*

**Verschiedene Nahrungs- und Genußmittel.** — **Bal-**  
land. Die im Centrallaboratorium der Militärverwaltung angewandten Methoden der Mehlanalyse<sup>1)</sup>. — 1. *Bestimmung des Wassers.* 10 g Mehl werden bis auf 105° erhitzt und sieben Stunden bei dieser Temperatur erhalten. 2. *Bestimmung der Asche.* 5 g Mehl werden in einer Muffel bei steigender Temperatur erhitzt. 3. *Bestimmung der Säure.* 5 g werden mit 25 ccm Alkohol (85- bis 95 proc.) geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. 10 ccm dieses Alkohols werden dann mit alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -Normal-Natronlauge mittelst Curcuma titirt. 4. *Bestimmung der Cellulose.* 25 g werden mit Salzsäure und Alkohol hinter einander behandelt, der Rückstand mit Alkohol und Aether gewaschen. 5. *Stickstoffbestimmung mit 0,5 g nach Kjeldahl.* 6. *Gluten.* 33,3 g Mehl werden mit 15 bis 18 ccm Wasser gewaschen, geknetet und gewogen. 7. *Unlösliche Stickstoffverbindungen.* Das bei 105° durch fünf Stunden getrocknete Gluten wird gewogen, 16 Proc. als Stickstoff berechnet. 8. *Lösliche Stickstoffverbindungen.* Werden aus der Differenz des Gesamt-Stickstoffs und der unlöslichen Stickstoffverbindungen gefunden. 9. *Fette.* 5 g Mehl werden mit 15 bis 20 ccm Aether von 65° wiederholt extrahirt und der Rückstand des Aethers gewogen. 10. *Zuckergehalt.* 20 g werden mit 100 ccm Wasser geschüttelt, nach sechs Stunden decantirt und filtrirt. Die Lösung bestimmt man nach Fehling. *Vt.*

D. P. Konowaloff. Ueber Mehlintersuchung<sup>2)</sup>. — Verfasser theilt einiges über die Untersuchung von Roggenmehl mit. Die Methode von Rakowicz läßt im Stich, wenn viel Staub im Mehl vorhanden ist. Die colorimetrische Methode zur Bestimmung der Kornrade von Vogel zeigte sich als untauglich, ebenso das Verfahren von Petermann (auf der Saponinextraction basirend). Die colorimetrische Bestimmung von Mutterkorn nach Zinin gab nur bei einem Gehalt über 1 Proc. gute Resultate. *Vt.*

Lohmann. Mehlintersuchung<sup>3)</sup>. — Verfasser hat Mehl

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 223. — <sup>2)</sup> Dasselbst, S. 228. — <sup>3)</sup> Pharm. Zeitg. 38, 275.

untersucht, aus dem Backwaaren grünblau gefärbte Stellen zeigten und den Grund für diese eigenthümliche Erscheinung in einem geringen Gehalt des Mehles an Kupfersulfat ermittelt. Verfasser nimmt an, daß das zu den Backwaaren verwendete Mehl ein vermahlenes Gemisch von reinem Weizen mit Saatweizen war, der augenscheinlich mit Kupfersulfat gebeizt gewesen ist. *Tr.*

L. Delaye. Studien über die Analyse und die mikroskopische Prüfung von Mehl<sup>1)</sup>. — Nach den neuesten belgischen Bestimmungen soll das Mehl während des Mahlprocesses möglichst von allen Verunreinigungen befreit werden. Es darf nicht mehr als 18 Proc. Feuchtigkeit und 1 Proc. Mineralstoffe und muß wenigstens 8,5 Proc. trockenen Kleber enthalten. Die Feuchtigkeit wird bestimmt durch Trocknen bei 100°. Zur Bestimmung des Aschegehaltes wird das getrocknete Mehl verkohlt, die Kohle mit Wasser ausgezogen und für sich verbrannt. Darauf wird die Kohle vollständig verascht, der wässerige Auszug zugegeben, das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und noch kurze Zeit über einer kleinen Flamme erhitzt. Der Klebergehalt ergibt sich, indem man 30 g Mehl mit 15 g Wasser verrührt, das Gemisch drei Stunden stehen läßt, die Stärke durch ein Sehtuch entfernt und dann bei 110 bis 120° den rückständigen Kleber trocknet. Gutes Mehl soll frei sein von NH<sub>3</sub> und N-haltigen Zersetzungsproducten. Zum Nachweis von Mineralstoffen dient am besten die Chloroformprobe. Verfasser bespricht außerdem die Auffindung von Parasiten, sowie die bisher veröffentlichten Methoden zum Nachweis von Mutterkorn, wozu sowohl das chemische Verfahren von Hefelmann als auch die mikroskopische Prüfung geeignet erscheint. Von Unkrautsamen erkennt man: *Lolium tremulentum* leicht mikroskopisch, an den Stärkezellen, die in ihrer Form den Reisstärkezellen ähneln; *Agrostemma Githago* mikroskopisch, indem man das Mehl zwölf Stunden mit einer Lösung von 8 g Chloral in 5 g Wasser macerirt. Die Zellen der Schale zeigen tiefbraune Farbe und Zickzackrandform; *Melampyrum arvense* durch die violette Farbe, die der mit Essigsäure bereitete Mehlteig annimmt. Zur Untersuchung auf schädliche Metalle (Pb) verascht man 200 g Mehl in der Muffel und zieht die Asche mit HNO<sub>3</sub> aus. *Mt.*

C. Hartwich. Zum Nachweis des Mutterkorns<sup>2)</sup>. — Ver-

<sup>1)</sup> Rev. intern. falsific. 6, 173—175, 188—190; Chem. Centr. 64, II, 297, 599. — <sup>2)</sup> Schweiz. Wochenschr. Pharm. 31, 369—371; Ref. aus Chem. Centr. 64, II, 893.

fasser hat Flecken von erbrochenem Brot, die sich auf einer schwarzen, mit Blauholzschwarz gefärbten Bluse befanden, in gerichtlichem Auftrage auf Mutterkorn geprüft. Mikroskopisch konnte Mutterkorn nicht nachgewiesen werden, doch gaben die ausgeschnittenen Flecke in Folge des Hämatoxylingehaltes die Hoffmann'sche Mutterkornprobe (Rothfärbung des sauren ätherischen Extractes auf Zusatz von concentrirter Natriumbicarbonatlösung). Es wird dann eingehend die chemische Differentialdiagnose von Mutterkorn und Blauholzextract beschrieben und besonders das spectroskopische Verhalten des sauren Aetherauszuges berücksichtigt.

Tr.

E. Polenske. Ueber Fettbestimmung in verschiedenen Mehlsorten und den hieraus gebackenen Broten<sup>1)</sup>. — Da die Aetherextraction im Soxhlet-Apparat nicht genau, die Weibull'sche Methode andererseits keine günstigen Ergebnisse lieferte, so hat Verfasser folgenden Weg eingeschlagen: 10 g Brotpulver wurden in einer Flasche (200 ccm) mit 50 ccm Wasser und 1 ccm HCl (1,124) durch anderthalbstündiges Einstellen in siedendes Wasser invertirt, die noch heiße Flüssigkeit mit 1 g pulverisirtem Marmor neutralisirt und nach dem Erkalten im Scheidetrichter wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Bei anderen Versuchen wurde die invertirte Masse in der Flasche direct mit Aether ausgeschüttelt. Mit Aether wurden fast durchweg etwas höhere Ausbeuten erzielt, doch wurde dem Ausziehen mit Chloroform der Vorzug gegeben, weil das erhaltene Rohfett reiner war. Am unreinsten war das Rohfett bei Hafer- und Darimehl. Bei Saubohnen-, Erdnufs- und Darimehl schied sich bei 10 g angewendeter Substanz das Chloroform sehr langsam ab, bei fettreichen Substanzen genügt es, 5 g anzuwenden. Der Fettgehalt des Erbsenmehles liefs sich nur durch Aether bestimmen. Aus den analytischen Resultaten ergibt sich, dafs bei dem Backprocefs nur ein kleiner Theil des in dem Mehl enthaltenen Fettes verloren geht. Petroleumäther eignete sich nicht zur Reinigung des Rohfettes, da hierbei stets ein braunes, in Aether und Chloroform lösliches Harz ungelöst blieb. Die Verharzung des Fettes findet theilweise während der Invertirung statt. Die Ergebnisse der Fettbestimmungen der Mehle und der daraus gebackenen Brote sind in mehreren Tabellen zusammengestellt.

Tr.

Hefelmann. Ueber Diabetikerbrote<sup>2)</sup>. — Bezugnehmend

<sup>1)</sup> Arb. Kais. Ges.-A. 8, 676—686; Ref.: Chem. Centr. 64, II, 671—672.

— <sup>2)</sup> Pharm. Centr.-H. 34, 283.

auf eine Arbeit von Helbig theilt Verfasser mit, daß der von Helbig für Fromm's Conglutinbrote gegebene Gehalt an Kohlenhydrat sich nicht auf die Trockensubstanz bezieht. Durch den verschiedenen Wassergehalt der einzelnen Brotsorten, der bei Conglutinschnitten 4,66 Proc., bei Commisbrot 36,71 Proc. beträgt, ändern sich die von Helbig citirten Werthe für den Gehalt an Kohlenhydraten in der Trockensubstanz sehr wesentlich. Da die Conglutinpräparate rund ein Drittel mehr Eiweiß und circa zehnmal mehr Fett enthalten als die gewöhnlichen Brote von gleichem Wassergehalt, so darf das Nährstoffverhältniß in denselben als günstig bezeichnet werden. Verfasser erwähnt noch, daß von L. Fromm neben den Conglutinpräparaten ein sog. *Gebäck für Diabetiker* in den Handel gebracht wird, das weit weniger Kohlenhydrate enthält als die Conglutinbrote und die Hundhausen'schen Aleuronatbrote. Auf Grund der vom Verfasser angegebenen Analysen dürfte Fromm's Diabetikergebäck der Beachtung der medicinischen Kreise zu empfehlen sein.

Tr.

Herlant. Nachweis der Seife in Backwaaren<sup>1)</sup>. — Verfasser giebt eine vergleichende Analyse eines geseiften und eines un-geseiften Brotes und hofft, daß weitere Untersuchungen über die Menge des alkoholischen Extractes und der Alkalinität der in Wasser löslichen Asche von Backwaaren diagnostisch wichtige Anhaltspunkte geben werden.

Tr.

H. Salzmänn. Nachweis von Eidotter in Backwaaren<sup>2)</sup>. — S. Bein<sup>3)</sup> schlägt vor, zum Nachweis von Eidotter in Backwaaren die Phosphorsäure im Aetherextract zu bestimmen. Lecithin- und Glycerinphosphorsäure, die im Eidotter enthalten sind, gehen in den Aetherauszug. Nach seinen Versuchen kommt Verfasser zu dem Schlufs, daß die im Aetherextract gefundene Phosphorsäuremenge nicht mit Sicherheit auf die Menge der Dottersubstanz schliessen läßt. Aus einem geringen Phosphorsäuregehalt des Aetherextractes kann man nicht auf einen entsprechenden Gehalt an Dottersubstanz schliessen, da Lecithin zersetzt worden sein kann und deshalb nicht in den Aether übergehen konnte.

Vt.

W. Bräutigam und Edelman. Der chemische Nachweis von Pferdefleisch<sup>4)</sup>. — Verfasser benutzen die Jodreaction des Glycogens zum Nachweis von Pferdefleisch. Das möglichst zerkleinerte Fleisch wird mit der vierfachen Wassermenge eine

<sup>1)</sup> Rev. intern. falsific. 7, 7; Ref. a. Chem. Centr. 64, I, 895. — <sup>2)</sup> Chem. Centr. 64, I, 862; Pharm. Centr.-H. 34, 174—178. — <sup>3)</sup> Chem. Centr. 61, I, 736; Ber. 23, 421—423. — <sup>4)</sup> Chem. Centr. 64, II, 889; Pharm. Centr.-H. 34, 557.



Stunde gekocht. Diese Fleischbrühe wird colirt, filtrirt und nach dem Erkalten mit verdünntem  $\text{HNO}_3$  zur Abscheidung des Albumins behandelt und wieder filtrirt. Etwas von dem Filtrat wird in ein Reagensglas gebracht und nun Jodwasser vorsichtig darüber geschichtet. Bei Anwesenheit von Pferdefleisch bildet sich an der Berührungsstelle beider Schichten ein burgunderrother Ring. Vt.

Alfred Hasterlik. Ein Beitrag zur Untersuchung von Fleischconserven<sup>1)</sup>. — Um den Nachweis von Pferdefleisch, das sehr häufig als Beimengung zu Rindfleisch in Fleischconserven anzutreffen ist, erbringen zu können, schlägt Verfasser vor, da bis jetzt keine sichere Methode zur Unterscheidung der genannten beiden Fleischsorten existirt, die verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Fettes der beiden Fleischsorten zu verwerthen. Diese physikalische Verschiedenheit gilt beim Pferdefleisch nicht blofs für das äufserlich am Fleisch hängende Fett, sondern auch für das in den Muskelfasern abgelagerte, nicht oder wenig sichtbare Fett. Dasselbe wird durch Extraction des 12 bis 18 Stunden bei 100° getrockneten, fein zerschnittenen, vom sichtbaren Fett vollkommen befreiten Fleisches mittelst Petroläther erhalten. Charaktersiren läfst sich das Fett durch die Hübl'sche Jodzähl. Die Anwesenheit von Pferdefleisch in Fleischconserven ist dann erwiesen, wenn die Jodzähl 79,71 erreicht oder überschreitet. Verfasser hat sieben Handelsproben von Fleischconserven untersucht und konnte in diesen Proben Pferdefleisch nicht durch die Jodzähl constatiren. Tr.

E. Kemmerich. Studien über das südamerikanische Fleischextract und Fleischpepton<sup>2)</sup>. — Nach der Gröfse des Glycogengehaltes des Extractes kann man über die Frische desselben und des zur Bereitung des Extractes benutzten Fleisches urtheilen. In gutem Extracte ist fast kein Kreatin, wohl aber grofse Mengen von Kreatinin enthalten (4,33 Proc.). Wenn man eine Extractlösung mit neutralem Bleiacetat fällt, so erhält man im Niederschlag eiweisartige Körper und namentlich Albumosen. Aus der Mutterlauge fällt basisches Bleiacetat Peptone, Inosit, Carmin, kleine Mengen Milchsäure nieder. Bei den quantitativen Bestimmungen wurde 12,31 Proc. Pepton und 9,89 Proc. Albumose gefunden. Die Zusammensetzung des Fleischextractes ist im Mittel die folgende: 15 bis 18 Proc. Wasser, 6,19 Proc. Gelatine, fällbar durch 50 proc. Alkohol, 9,89 Proc. Albumosen, 4,87 Proc.

<sup>1)</sup> Arch. f. Hyg. 17, 440—451. — <sup>2)</sup> Zeitschr. physiol. Chem. 18, 409—422.

andere lösliche Proteinstoffe, 12,31 Proc. Pepton, löslich in 80 proc. Alkohol (im Ganzen enthält das Fleischextract 33,23 Proc. Proteinkörper), 20 bis 22,34 Proc. Asche, 1,22 Proc. Glycogen, 4,33 Proc. Kreatinin, 0,25 bis 1,0 Proc. Carmin, 1 Proc. Fett, 18 bis 22,09 Proc. Extractionsstoffe, 0,91 Proc. Ammoniak, an Phosphorsäure gebunden. Das Kemmerich'sche Fleischpepton enthält dagegen 18,75 Proc. lösliche Proteinstoffe und Leim, daneben 39,16 Proc. Albumosen und Peptone. *Wr.*

Karl Amthor und Julius Zink. Zur Fälschung des Himbeersyrups<sup>1)</sup>. — Himbeersaft wird neuerdings gefälscht, indem man den Himbeersaft bei der Darstellung des Syrups mit Wasser verdünnt und den fehlenden Farbstoff durch Kirschsaff oder Malvenfarbstoff ersetzt. Verfasser glauben in dem Säuregehalt ein Merkmal für die vorgenommene Fälschung zu finden. Bei reinen Syrupen schwankt derselbe, auf Weinsäure berechnet, zwischen 0,645 und 1,35 Proc. Auch der Aschengehalt, der 0,1516 bis 0,4091 Proc., und der  $P_2O_5$ -Gehalt, der 0,007 bis 0,021 Proc. beträgt, wird von ihnen in Betracht gezogen. *Mt.*

K. P. Mac Elroy und W. D. Bigelow. Notiz über die Anwendung von Eosin zum Färben von Tomaten<sup>2)</sup>. — Eine zum Färben der eingelegten Tomaten dienende Flüssigkeit erwies sich als eosinhaltig. Um die künstliche Färbung von Tomatenconserven zu prüfen, wird die abgessene Brühe nach dem Versetzen mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wäscht man dann mit Wasser und entzieht ihr das Eosin durch Schütteln mit Natronlauge. Bei Anwesenheit von Eosin zeigt die alkalische Flüssigkeit starke Fluorescenz. Wird diese Fluorescenz durch natürliche Farbstoffe verdeckt, so wiederholt man das obige Verfahren. Die natürlichen Farbstoffe der Tomaten werden von dem ätherischen oder alkalischen Auszuge nicht vollständig aufgenommen, wohl aber das Eosin. Ist statt Eosin Jodeosin angewandt zum Färben, so tritt keine Fluorescenz ein, man muß dann den letzten alkalischen Auszug mit Natriumamalgam gelinde erwärmen und einen Tropfen sehr verdünnter Permanganatlösung zufügen, um eine grüne Fluorescenz zu erhalten. *Tr.*

Rud. Pfister. Zur Untersuchung der Gewürze<sup>3)</sup>. — Die mikroskopische Prüfung der Gewürze ist allen anderen vorzuziehen, und zwar sind die Präparate behufs Aufhellung mit Natronlauge

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 1074—1075; Zeitschr. Nahrungsm. 7, 130. —

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Soc. J. 15, 191—195; Ref. a. Chem. Centr. 64, II, 613. —

<sup>3)</sup> Chem. Centr. 64, I, 236; Apoth.-Zeitg. 7, 640.

und Glycerinessigsäure vorzubereiten. Senföl ist erst mit verdünnter Salpetersäure aufzukochen. Vt.

Ruffin. Beitrag zur chemischen Analyse des Pfeffers. Nachweis der Fälschung desselben durch Manigettapfeffer<sup>1)</sup>. — Zum Nachweis des Manigettapfeffers bestimme man die Asche, den alkoholischen Extract, den Rückstand nach der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure 1:100. Die Resultate sind folgende:

	Manigetta	Schwarzer Pfeffer
Asche . . . . .	3,06 Proc.	4,94 Proc.
Alkoholischer Extract . . . . .	19,02 "	7,80 "
Rückstand bei der Säurebehandlung . .	0,69 "	0,32 "

Vt.

Victor Vedrödi. Untersuchung des Paprikapfeffers<sup>2)</sup>. — Im Handel existiren zwei durch ihre Farbe verschiedene Sorten, der milder schmeckende Rosenpaprika und der dunklere scharfe gewöhnliche Paprika. Beim Befeuchten mit Ammoniak zeigt ersterer eine hell blutrothe, letzterer eine dunklere rothe Farbe. Unter Rosenpaprika versteht man die von Häutchen und Samen befreite äußere Hülle der Paprikaschote. Auch gegen Eisenchlorid zeigen die beiden Sorten in der entstehenden Färbung ein verschiedenes Verhalten. Für die Reinheit des Paprikas ist von Wichtigkeit der Aschengehalt. Reiner, fehlerfreier Paprika soll nicht viel mehr als 6 bis 6,5 Proc. Asche geben, die Farbe der Asche von reinstem Paprika ist grünlichweiss, sogar lichtgrün. In der Asche wurden im Mittel 0,102 Proc. CuO gefunden. Durch Aether läßt sich dem Paprika der wichtigste Bestandtheil, das Capsicin, entziehen. Die Methode der Capsicinabscheidung von A. Meyer hält Verfasser für zweifelhaft. Verfasser hat an den einzelnen Theilen der Paprikaschote das Aetherextract festgestellt. Die Verfälschungen des Paprikas können bestehen in Maismehl, Sandelholz, Eichenrinde, Ziegelmehl, Ockererde etc. und Fett. Man weist die Verfälschungen in dem mit Aether erschöpften Paprika nach. Auf Maismehl prüft man mit Jod, Eichenrinde wird durch Eisenchlorid an der Grün- bis Schwarzfärbung erkannt, Sandelholz an der rothen Farbe des bei Paprika charakteristischen gelben Rückstandes, Mineralbestandtheile am Aschengehalt. Derselbe betrug bei Handelssorten 3,02 bis 16,6 Proc. Verfasser schließt aus weiteren Beobachtungen, daß man dem Handels-

<sup>1)</sup> Chem. Centr. 64, I, 282; Ref. aus Revue intern. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment. 6, 62—63. — <sup>2)</sup> Zeitschr. Nahrungsm. 7, 385—390; Ref. a. Chem. Centr. 65, I, 122—123.

paprika Fett zusetzt, damit er ein gefälligeres Aussehen erlangt und nicht eintrocknet.

*Tr.*

Ed. Hanausek. Ueber erschöpften oder gebrauchten Thee und seine Erkennung<sup>1)</sup>. — Verfasser hat von verschiedenen Theeabsuden mittelst des Pulfrich'schen Refractometers die Brechungsindices bestimmt und kommt dabei zu folgenden Schlüssen.

1. Die Refractionen der Theeabsude nehmen mit dem Grade der Erschöpfung des Thees ab. 2. Die Verminderung der Refractionen ist von dem Gehalte der Gerbsäure allein nicht abhängig. 3. Die Refractionen sind der ziffernmäßige Ausdruck der Gesamtwirkung der im Thee enthaltenen und im Wasser löslichen oder darin suspendirten Substanzen. 4. Die Refractionen der Theeabsude lassen keinen Zusammenhang in Bezug auf schwarzen, gelben und grünen Thee erkennen. 5. Aus den Versuchsergebnissen dürfte die Annahme berechtigt sein, daß Refractionen bei 18° C. unter 1,3338 bedenklichen Theesorten, unter 1,3330 nur erschöpften Theesorten zukommen. 6. Mit erschöpftem Thee erheblich gemischte Theesorten zeigen immer eine geringere Refraction als die echten Theesorten.

*Tr.*

---

<sup>1)</sup> Chemikerzeit. 17, Rep. 220.

# Autorenregister.

---

- Abbes, Heinrich. Ueber Jodterephtal-  
säure und Jodosoterephtalsäure 1354.
- Abegg, B. Diffusion in wässerigen  
Salzlösungen 54.
- Abel, J. und Muirhead, Archibald.  
Carbaminsäure im Menschen- und  
Hundeharn nach reichlichem Genuß  
von Kalkhydrat 960.
- Abel, J. und Drechsel, E. Nach-  
weis der Carbaminsäure 2213.
- Abeles, M. und Paschkis, H. Be-  
standtheile des Tabakrauches 2205.
- Abenius, P. W. Zur Kenntniß der  
Piazinabkömmlinge 1874.
- Abney, W. Lichtintensität und che-  
mische Wirkung 129.
- Abt, Eberhardt und Jäger. Bürette  
mit automatischer Nullpunkteinstel-  
lung und mit automatischer Füllung  
268.
- Acheson, E. G. Darstellung von Car-  
borundum 398, 400.
- Ackroyd. Ursprung der Farbe 163  
—164.
- Actiengesellschaft - Aluminium-  
industrie. Darstellung von Alumi-  
nium durch elektrolytische Reduction  
von Aluminiumsulfid 521.
- Actiengesellschaft für Anilin-  
fabrikation in Berlin. Darstellung  
von chemisch reinem Chloroform 628;  
Darstellung von Farbstoffen der Ros-  
anilinreihe 1249; Darstellung von  
Kresotidchloroform 1330; Herstellung  
von Salicylidchloroform 1324; Her-  
stellung von Salicylid 1323.
- Aglot, E. Bestimmung von Nieder-  
schlägen auf optischem Wege 273.
- Aguillon. Beziehung zwischen Leucht-  
kraft und Verbrennungswärme des  
Steinkohlengases 124.
- Ahrens, F. B. Zur Kenntniß des  
Sparteins 1660.
- Aignan, A. Einwirkung der Tem-  
peratur auf das Rotationsvermögen  
der Flüssigkeiten 46.
- Aisinman. Erdölbildung 618.
- Albert, R. Phenolphthaleinanilid und  
Orcinphthaleinanilid 1381; siehe  
Fischer 1145.
- Alexander. Volumetrische Bestim-  
mung des Bleies 2141.
- Alexander, Carl. Differentialdiagnose  
zwischen Eiweißen und Harzsubstanzen  
im Harn 2219.
- Alexandrow, P. und Saytzeff, Nic.  
Isoerukasäure 706.
- Allaire, H. siehe Rousseau 518, 519.
- Allen, A. H. und Moor, C. G. Essig  
2169.
- Allen, L. S. Jodoso- und Jodoverbin-  
dungen der m-Nitro-p-jodbenzoesäure  
1273.
- Aller. Schnelle Probirmethoden 2105.
- Altmann, P. Mikrogaslampe als  
Sicherheitsbrenner 254.
- Altschul, Michael. Kritische Größen  
einiger organischer Verbindungen 25.
- Altschul, Michael und Meyer, Victor.  
Chlorirung des Aethylalkohols 648.
- Alvisi, Ugo. Perioden von Lothar  
Meyer und von Mendelejeff 16;  
specifische Gewichte der einfachen  
Körper im periodischen System der  
chemischen Elemente 17; Unter-  
suchungen in der Camphergruppe  
1535; Wirkung von Phenylhydrazin  
auf Aethylenchlorhydrin 1950.
- Amann, J. Pleochroismus gefärbter  
Bacterienzellen 112.
- Ames, J. Sweetman. Das wahrschein-  
liche Spectrum des Schwefels 310.

- Ammelburg, A. Ueber die  $\alpha$ , $\alpha$ -Amidoacetonaphthalidmonosulfosäure 1145.
- Ampola, G. siehe Oddo 1930.
- Amthor, Karl und Zink, Julius. Fälschung des Himbeersyrups 2263.
- Anderlini, F. Einwirkung der aromatischen o-Diamine auf einige Anhydride zweibasischer Säuren 1153; Derivate des Cantharidins 1579; Einwirkung von Aethyldiamin auf Cantharidin 1580.
- Anders. Verfahren, um von dem rohen Zuckerrübensaft die eiweißartigen und coagulirbaren Stoffe zu scheiden 872.
- André siehe Berthelot.
- Andreocci, Americo. Ein Isomeres des Santonins 1368; Methyl ester der desmotroposantonigen Säure 1368; über ein zweites Isomeres des Santonins und der santonigen Säure 1368; Isomeres des Santonins und neues Isomeres der santonigen Säure 1369; über die disantonige Säure 1369; Reduction des Santonins 1369; zwei neue Isomere des Santonins und zwei neue Isomere der santonigen Säure 1371; über Santonin 1374; Constitution des Dicyanphenylhydrazins und der Triazolkörper von J. A. Bladin 1731.
- Andreoli, E. Elektrolyse von Alkalisalzen 446.
- Angeli, Angelo. Darstellung des Silbersalzes der Stickstoffwasserstoffsäure 334; Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure und Trijodessigsäure 687; Einwirkung der Jodsäure auf Malonsäure 750; Wirkung von Cyan auf Hydrazin 1002; Reactionen der ungesättigten Verbindungen 1215; Umwandlung von Allyl- in Propenylverbindungen 1215; Addition von salpetriger Säure an ungesättigte Verbindungen und die Constitution der hierbei entstehenden Nitrosite 1216; Oxydationsproducte einiger der Gruppe  $C_6N_2O_2$  enthaltender Substanzen 1218; Constitution der Nitrosite 1220; Einwirkung von salpetriger Säure auf Ketoamine 1445, 1918; Untersuchung über Verbindungen, welche die Gruppe  $C_6N_2O_2$  enthalten 1499; ein neuer Uebergang von Campher zu Camphersäure 1588; Reaction der Indole 1736; neue Hydroxylaminreaction 2068.
- Angeli, A. und Levi, E. Einwirkung von Jodsäure auf Acetondicarbonsäure 741, 828.
- Ångström, K. Spectrale Vertheilung der Absorption im infrarothem Spectrum 159.
- Ångström, K. und Palmaer, W. Das ultraroth Spectrum des Chlors und des Chlorwasserstoffs 298.
- Anschütz, Richard. Darstellung von reinem Chloroform 627; das Glycolid von Heintz 722; Bildung der Phoronsäure aus Phoron 787; Salicylidbildung 1321.
- Anschütz, R. und Biernaux, Fernand. Zur Kenntniss der Diglycolsäure und der Thiodiglycolsäure 807.
- Anschütz, R. und Emery, William Orren. Perchlorameisensäureäthyläther und Perchloressigsäuremethyläther 687.
- Anschütz, R. und Schroeter, G. Molekulargröße des Salicylids und der beiden Homosalicylide 1323.
- Antony, U. Schwefelwasserstoffniederschlag in einer Lösung von Kaliumiridiumchlorid 596; Darstellung von Iridiumdisulfid und Lithiumiridiumchlorid 596.
- Antony, U. und Donnini, P. Modificationen von Mangansulfid 536.
- Antony, U. und Turi, G. Einwirkung von Mercurchlorid auf Silber in Gegenwart von Ammoniak 501.
- Antuschewitsch, J. s. Sabanejew 89, 1987.
- Appiani, G. siehe Menozzi 949.
- Applegarth, E. siehe Atkins 444.
- Appleyard, J. R. siehe Frankland 742.
- Araki, F. Die  $\beta$ -Oxybuttersäure und ihr Verhalten im Organismus 723.
- Armstrong, Henry E. Ursprung der Farbe 164, 165; Structur und optische Eigenschaften 165; über die Farbe in Chinolinderivaten und die Fluoreszenz des Chinins 166; gefärbte Kohlenwasserstoffe 166; Natur der Depolarisatoren 175, 176; Einleitung chemischer Umsetzungen 237; Einwirkung von Brom auf Azobenzol 1930.
- Arnaudon, J. J. Ueber Algarobille 2028.
- Arnaudon, J. J. und Ubaldino. Ueber Jatropha Curcas und ihr Oel 2023.

- Arnst, Th. und Hart, F. Zusammensetzung einiger Gewürze 2026.
- Arrhenius, Svante. Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen 219.
- Arthaud, M. Bestimmung von Harnsäure mittelst Kupferhyposulfit 2115.
- Arthur, M. Ueber die Caseine und Fibrine 1977.
- Asbóth, Alex. v. Analyse der Knollengewächse und die Zusammensetzung der Cetewayokartoffel 2228.
- Aschan, Ossian. Zur Kenntniss des Bromcamphersäureanhydrids und der Camphersäure 769.
- Aschoff, K. siehe Jannasch 2056.
- Askenasy, Paul und Meyer, Victor. Jodosverbindungen 1064.
- Aston, Emily siehe Ramsay 10.
- Astre, Ch. Darstellung von blauem Kupferacetat 116.
- Atkins, G. J. und Applegarth, E. Elektrolytische Darstellung der Alkali- und Erdaalkalimetalle 444.
- Aubry. Thermometerfüllung mit verdünnter Schwefelsäure 273.
- Aubry, L. Colorimetrie des Bieres und der Würze 2165.
- Auger siehe Béhal 1485.
- Aulard, A. Zur Kenntniss der Raffinose und ihrer Zersetzungsproducte 878.
- Autenrieth, Wilhelm. Zur Kenntniss des gelben Blutlaugensalzes und über den Nachweis von Blausäure neben Ferrocyaniden 998.
- Auwers, K. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol 90; über Butantetracarbonsäure und eine neue Bildungswiese von Pentamethylenderivaten 796.
- Auwers, K. und Schnell, H. Camphersäure 762.
- Auwers, K. und Siegfeld, M. Zur Kenntniss der Benziloxime 1479.
- Aymonier. Unterscheidung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol 1199.
- Baas. Perforirapparat 263.
- Babbitt, H. C. Emmerton's Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure 2087.
- Bach, A. Assimilation der Kohlensäure durch die chlorophyllhaltigen Pflanzen 395; Spaltung der Kohlensäure im Sonnenlicht 395.
- Bachmetjeff, P. Physikalische Eigenschaften des Kupfervitriols 109; specifisches Gewicht von Amalgamen des Wismuths und des Magnesiums 109; thermoelektrische Eigenschaften der Elemente 166.
- Bachmetjeff, P. und Pentscheff, P. Calorimetrische Untersuchung des colloidalen Silbers 109.
- Bachmetjeff, P. und Wsharoff, J. Specifische Wärme von Amalgamen des Wismuths und des Magnesiums 108; thermometrische Untersuchungen von Amalgamen 108.
- Bachofen, F. siehe Lunge 465, siehe Heumann 1330.
- Backhaus - Lindström. Butyrometer 2192.
- Badenhausen. Darstellung des Hydrazins der Acetursäure, Phtalursäure, Succinursäure, Fumarsäure, Anilidoessigsäure 1937.
- Badische Anilin- und Sodafabrik. Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffes aus Perchlornaphtalin 1072; Darstellungsweise einer  $\alpha$ -Naphthylamindisulfosäure aus Acet- $\alpha$ -naphthalid oder  $\alpha$ , $\alpha$ -Acetnaphthylamindisulfosäure 1142; Darstellung von alkylirten m-Amidophenolen 1183; Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Auramingruppe aus symmetrischem Dimethyldiamidoditolylmethan 1238; Darstellung von Auramin 1238; Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Auramingruppe aus symmetrischem Diäthyldiamido-di-o-tolylmethan 1238; Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Auramingruppe aus symmetrischem Dimethyldiamidodiphenylmethan 1239; Farbstoffe der Indigoreihe 1332; Darstellung von Farbstoffen aus der Gruppe des m-Amidophenolphthaleins 1384; Ueberführung tetraalkylirter Rhodamine in hohe alkylirte Farbstoffe 1384; Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe aus Dinitroanthrachinon 1522; Darstellung von Sulfosäuren des Toly- und Xylylrosindulins 1901; Darstellung eines am Azinstickstoff alkylirten Indulins und von Sulfosäuren desselben 1902.
- Baeyer, Adolf. Ueber die hydrirten Derivate des Benzols 1020; Synthese des Dihydrocymols 1021; Ortsbestimmungen in der Terpenreihe 1550—1551.

- Bagard, H.** Thermoelektrische Erscheinungen zwischen zwei Elektrolyten 168.
- Bain und Fournier.** Herstellung eines neuen chemischen Productes, genannt Chloralose 865.
- Baisch, Karl.** Ueber die Natur der Kohlenhydrate des normalen Harns 900.
- Baker, H. Brereton.** Einfluss des Wassers auf chemische Reactionen 235.
- Baker, Julian L.** siehe Ling 1506.
- Bakker, G.** Ueber den Molekular-  
druck 26.
- Balbiano, L.** Umwandlung des Platin-  
salzes von 1-Phenyläthylmethyl-  
pyrazol beim Erhitzen 1689.
- Balbiano, L. und Marchetti, G.** Einwirkung von Benzoylchlorid auf  
verschiedene Pyrazolbasen 1688; Dar-  
stellung der an Stelle 4 alkylirten  
Pyrazolbasen 1689.
- Balbiano, L. und Severini, O.** Oxy-  
dation des 1-Phenylmethylpyrazols  
und des 1-Phenylmethyläthylpyrazols  
1692.
- Baldracco, G.** siehe Eitner 1290, siehe  
Fileti 1536.
- Balke, Paul.** Kupferoxydulverbindun-  
gen der Xanthinkörper 990.
- Ballard.** Präexistenz des Kleber im  
Getreide 2023; Methode der Mehl-  
analyse 2258.
- Bamberger, Max.** Ueber die Xan-  
thorrhoeharze 1569.
- Bamberger, Eugen.** Valenz des Pyr-  
rolstickstoffatoms 1680; Studien über  
Imidazole 1703; Constitution fünf-  
gliederiger Ringsysteme 1715.
- Bamberger, E. und Berlé, B.** Die  
α-ständige Methylgruppe der Benz-  
imidazole und das Verhalten der  
letzteren bei der Oxydation 1707;  
Aufspaltung des Imidazolringes 1711;  
Producte der Addition von Chloral  
an Chinolinbasen und Benzimidazole  
1714.
- Bamberger, Eugen und Chattaway,  
F.** Ueber Picen 1045; Constitution  
des Chrysens 1045.
- Bamberger, Eugen und Dieckmann,  
W.** Das Tetrahydrür des Isochinolins  
1825.
- Bamberger, Eugen und Gruyter,  
P. de.** Constitution der Cyanphenyl-  
hydrazine und der aus denselben  
darstellbaren Triazolderivate 1726;  
Weiteres über Formazylmethylketon  
1727.
- Bamberger, Eugen und Hoffmann,  
Felix.** Dihydroanthrol und Dihydro-  
anthramin 1207.
- Bamberger, Eugen und Kuhle-  
mann, F.** Ueber das Diformazyl  
und seine Beziehung zum Diamid-  
azon 1729.
- Bamberger, Eugen und Land-  
steiner, K.** Verhalten des Diazo-  
benzols gegen Permanganat 1910.
- Bamberger, Eugen und Lodter, W.**  
Ueber das Dihydronaphtalin und  
einige seiner Derivate 1037.
- Bamberger, Eugen und Lorenzen,  
Jul.** Die Constitution, der Bildungs-  
modus und die Imidogruppe der  
Benzimidazole 1703.
- Bamberger, Eugen und Meimberg,  
F.** Directe Umwandlung von Anilin  
in Nitrobenzol 1096.
- Bamberger, Eugen und Seeberger,  
C.** Constitution des Dicyandiamids  
1000.
- Bamberger, Eugen und Sternitzki,  
H.** Oxydation von Benzoyldihydro-  
methylketol 1776.
- Bamberger, Eugen und Storch,  
Ludwig.** Verhalten des Diazobenzols  
gegen Ferridcyankalium 1909.
- Bamberger, Eugen und Witter, A.**  
Ueber Formazylphenylketon 1728.
- Bamberger, Eugen und Zumbro,  
E. A.** Ueber Dihydromethylketol 1775.
- Bancroft, W. D.** Chemisches Pot-  
ential der Metalle 169.
- Bandalin, J.** siehe Klimenko 1576.
- Barbier, Ph.** Derivate und Consti-  
tution des Rhodinols aus Rosenöl 1524;  
acyklische Isomere des Borneols 1526;  
über das Geraniol 1527; Derivate  
des Licareols 1532; Constitution des  
Licareols 1532; Licarhodol aus Li-  
careol 1533; rechtsdrehendes Licareol  
1533; über Licaren 1558; siehe Mon-  
net 1524.
- Bardy.** Nachweis höherer Alkohole  
im Weingeist 2162.
- Barlow, W.** Zusammenhang zwischen  
der Krystallform und der chemischen  
Zusammensetzung der Körper 112.
- Baroni.** Beckmann'sche Siedeme-  
thode zur Bestimmung des Molekular-  
gewichtes 70.
- Barr, R. L., Mills, E. J. und Young,  
S.** Darstellung von Kohlenoxyd und  
Ammoniak 998.



- Barrell, F. R., Thomas, G. L. und Young, Sydney. Trennung von drei Flüssigkeiten durch fractionirte Destillation 76.
- Bartalotti, Pietro. Kamala und Rottlerin 1593.
- Bartel, A. siehe Schroeder 1599.
- Bartels, L. Extractionsapparat 263.
- Barthel, G. Dochtlose Benzinbrenner 254.
- Bartoli, A. Anomalien in der elektrischen Leitfähigkeit des Cetylalkohols 190.
- Bartoli, A. und Stracciati, E. Specifische Wärme des Wassers 26—27; Messung der specifischen Wärme der Flüssigkeiten und des Absorptionsvermögens fester Körper für die Sonnenstrahlung 28.
- Baruch. Constitution der Behenolsäure 709, 712; siehe Holt.
- Barus, C. und Schneider, F. A. Das Verhalten des festen colloidalen Silbers gegen den elektrischen Strom 498.
- Baskerville, C. Bestimmung des Phosphors in titanhaltigen Eisenerzen 2080.
- Battandier, J. A. Vorkommen von Fumarin in einer Papaveracee 1649.
- Battelli, A. Zustand der Materie im kritischen Punkte 22.
- Bau, Arminius. Verwendung der Hefe zur quantitativen Bestimmung gärfähiger Substanzen 2223; Bestimmung der Isomaltose 2227.
- Baubigny, H. und Péchard, E. Das Verwittern gewisser Sulfate 99.
- Bauch, E. siehe Töhl 1056.
- Bauer, A. W. Rosenboden 2029.
- Bauer, R. W. Eine aus Aepfelpektin entstehende Zuckerart 853; eine aus Birnenpektin entstehende Glucose 854.
- Baum, H. Darstellung chlor- bzw. bromhaltiger i-Dithiosalicylsäuren 1326.
- Baumann, E. Oxydation der beiden Trithioacetaldehyde 816.
- Baumann, E. und Walter, G. Ueber verseifbare Sulfone, Sulfonsulfinsäuren und Sulfinsäurelactone 677.
- Baumeister, W. Darstellung der Oxyxanthone aus den Salolen mehrwerthiger Phenole 1462.
- Baur. Verbesserungen in der Herstellung von künstlichem Moschus 1084.
- Bayer, Alexander. Directe Bestimmung von Kali und Natron mittelst der Bitartratmethode 2108.
- Bayer, K. J. Darstellung von Thonerdehydrat und Alkalialuminat 527.
- Bayer, R. siehe Claus 1295.
- Beach, Frederick E. Verwendung von Kupfernitrat im Voltameter und das elektrochemische Aequivalent des Kupfers 192.
- Beadle, Clayton. Nachweis von Metalltheilen in Papier 2230; siehe Bevan 886, siehe Crofs 883—885.
- Béchamp, A. Biration der Glucose 855; Nichtinversion des Rohrzuckers in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und über die Ursache der scheinbar freiwilligen Inversion unter dem Einflusse des Lichtes 871; zur Geschichte des Gummis 905; über das Casein und seinen organischen Phosphor 1978.
- Becheraz, A. und Tschirch, A. Secretbildung in den schizogenen Gängen 1566.
- Beck, C. Einige o-Nitrobenzylverbindungen 1358.
- Beck, C. B. siehe Shenstone 306, 347.
- Beckenkamp, J. Krystallform des Trinitrobutyltoluols und des Trinitrobutylxylols 1085; Krystallographie des Magnesiumsalzes der  $\alpha$ -m-Nitro-o-chlor-p-tolylsäure und des Baryumsalzes der m- $\alpha$ -m-Dinitro-o-chlor-p-tolylsäure 1296; krystallographische Untersuchung des Papaverin-äthylbromids 1835; siehe Claus 1818.
- Becker, Arthur siehe Sachsse 241, 2114.
- Beckmann, Ernst. Umlagerung des Stickstoffbenzylbenzaldoxims 1417; Darstellung einiger Säurederivate des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins 1421; zur Kenntniss des Salicylaldoxims 1424.
- Beckmann, Ernst und Fellrath, Ernst. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Stickstoff-Benzylbenzaldoxim 1421.
- Beckmann, Ernst und Köster, Arno. Umlagerung der Oximidverbindungen. Ueber ein basisches Nebenproduct bei der Benzylirung des Acetoxims 1135, 1482.
- Beckurts, H. Zur chemischen Kenntniss der Cacaobohnen 2248.
- Béhal und Auger. Einwirkung von Malonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von

- Chloraluminium 1485; über einige symmetrische aromatische  $\beta$ -Diketone 1485.
- Béhal, A. und Choay, E. Ueber das Guajacol 1209; Analyse des officinellen Kresots 2235.
- Béhal, A. und Desoignes. Das Asbolin 1210.
- Behrend, R. Elektrometrische Analyse 173.
- Behrend, R. und Schmitz, Jakob. Oxydation aliphatischer Aldehyde und Ketone durch Salpetersäure 820.
- Beijerinck, M. W. Das die butylalkoholische Gährung hervorrufoende Ferment, das *Granulobacter butylicum* 2012.
- Beill, Alfred. Einfluss der Temperatur auf die Ozonbildung 287.
- Beketow, N. N. Einwirkung von Wasserstoff auf Cäsiumoxyd 456.
- Bela v. Bitto. Erkennung und quantitativer Nachweis einwerthiger Alkohole 2159; siehe Liebermann 1984.
- Bendson, Phillips. Gase im Kohlenstaub 392.
- Benedict, Hans.  $\beta$ -Hydrindon und einiger seiner Derivate 1454.
- Benedikt, R. Ekenberg's Raffinationsverfahren 618.
- Benedikt, R. und Strache, Hugo. Aetherische Oele 2241.
- Bentivoglio, T. siehe Magnanini 516, 564.
- Berend, L. B. Zur Untersuchung des Wollfettes 2185.
- Berg, A. Ueber die Chloramine 914; Chloride der Propylamine, Benzylamine, des Anilins und p-Toluidins 1097.
- Berg, A. und Mautrand, C. Cari. Explosionsstoffe 347.
- Bergé, A. siehe Stein 718.
- Berger, R. siehe Möhlau 1041, 1048.
- Berkenheim, A. Untersuchung eines Körpers aus Santalum Praesii 1590.
- Berkenheim. Derivate des Menthols 1542.
- Berlé, B. siehe Bamberger 1707, 1711, 1714.
- Berndt, L. Derivate der Toluylen-diaminsulfosäure 1791.
- Bernin. Butylhypnal 1698.
- Bernthsen, A. Ueber m-Amidodialkyl-o-toluidine 1109; m-Amidoalkyl-o-toluidine 1159.
- Berthelot. Bindung des Stickstoffs durch Mikroorganismen 325—326.
- Berthelot, Daniel. Elektrische Leitfähigkeiten der Phosphorsäure und der alkalischen Phosphate 348.
- Berthelot, M. Sublimation von rothem und gelbem Quecksilberjodid 503.
- Berthelot und André. Humussubstanzen des Ackerbodens 906.
- Berthelot und Matignon. Nitromethan und seine Homologen 641; Bildungswärme der Glyoxylsäure 741.
- Bertin-Sans, H. und Moitessier, J. Kohlenoxydhämoglobin. Ersatz des Kohlenoxyds durch Sauerstoff 1980; Darstellung von Oxyhämoglobin aus Oxyhämaminsäure und einer Albuminoidsubstanz 1980; Oxyhämatin, reducirtes Hämatin und Hämochromogen 1980; Einwirkung von Kohlenoxyd auf reducirtes Hämatin und Hämochromogen 1981; Verbindungen von Hämatischen aus dem Blute verschiedener Thiere mit Eiweißstoffen 1981.
- Berton, C. L. C. Fällung von Zinn aus sauren Lösungen 405.
- Bertram, J. und Walbaum, H. Zur Kenntniss der Fichtennadelöle 1560.
- Bertrand, G. Chemische Zusammensetzung des Niaoulöls 1562.
- Besson, A. Zersetzung des Chloroforms bei Gegenwart von Jod 630.
- Bettenhausen, Chemische Fabrik. Darstellung von Borsäure und Borax 518.
- Bettink, H. Wefers. Harn im Trinkwasser 2060.
- Bettink, H. Wefers und Embden, F. C. van. Ueber Schriftverfälschung 2114; über Phosphorvergiftung 2076.
- Bevan, E. J. Abnormer Schmelzpunkt 95; siehe Crofs 883—885.
- Bevan und Beadle. Neues Verfahren zur Bereitung von löslicher Cellulose 886.
- Bewad, J. Die Synthese von Mononitroparaffinen 635.
- Bial, M. Chemismus des zuckerbildenden Bluttermentes 1999.
- Biel, J. Carbonschwefelsäuregemische 1171.
- Biernaux, Fernand siehe Anschütz 807.
- Biesenthal. Nachweis von Piperazin im Harn 2218.
- Biesterfeld. Honig-Analyse 2224.

- Biéatrix, A.** Monobromgallussäure und einige Derivate derselben 1395; Derivate des Gallussäure-Methyläthers und des Dibromgallussäure-Methyläthers 1396; Triacetyl- und Tribenzoyldibromgallussäure 1396.
- Bigelow, W. D. und Elroy, K. P. Mac.** Bestimmung von Zucker in condensirter Milch 2196; siehe Mac Elroy 2263.
- Biginelli, Pietro.** Isomeres des Fraxetins und verschiedene Derivate desselben 1228; Condensationsproduct von Dioxymethylhydrochinon mit Acetessigäther 1406; Isomeres des Fraxetins und seine Derivate 1407.
- Bigot, A.** Ueber Scharffeuerfarben 532.
- Billeter, O.** Ueber pentasubstituirte Dithiobiurete 1118.
- Biltz, E.** siehe Schacht, Carl 629.
- Biltz, Heinrich.** Ueber Sprengstoffe 233; Aluminiumchloridsynthese 1022; Einwirkung von Ohloral auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1032.
- Binz, A.** Veränderung des Chloroforms durch Licht 630; siehe Wal-lach 1547.
- Bird Moyer, J.** siehe Smith 2044, 2146.
- Bischler, Aug.** Darstellung von Pyrazolkörpern durch Einwirkung von Diazosalzen auf substituirte Acetessigester 1691.
- Bischler, Aug. und Burkart, E.** Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate 1268.
- Bischler, Aug. und Fireman, P.** Darstellung von  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindolen 1736.
- Bischler, Aug. und Howell, F. J.** Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate 1268.
- Bischler, Aug. und Napieralski, B.** Zur Kenntniss einer neuen Isochinolinsynthese 1830.
- Bischler, Aug. und Oser, W.** Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate 1866.
- Bischoff, C. A. und Walden, P.** Ueber das Glycolid und seine Homologen 722; Anwendung der dynamischen Hypothese auf Ketonsäurederivate 728; über einige Anilide und Toluide, welche in zwei Modificationen auftreten 1110.
- Bistrzycki, A.** siehe Liebermann 1939.
- Bizzarri, D.** Untersuchungen über Carbazocridin. Oxydation von m-Phenylcarbazocridin 1817.
- Björkkman, Ueber** Nickelgewinnung aus armen nickelhaltigen Magnetkiesen 555.
- Blackmann, H.** Gewinnung von Chor und Soda 444.
- Bladin, J. A.** Ueber Triazol- und Tetrazolverbindungen 1731; Oxydation des Azimidotoluols 1732, 1733.
- Blair jun., Th. Sch.** Erzeugung von Metallschwamm 540.
- Blake, W. P.** Carborundum 400.
- Blank, August.** Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die Oxyvitinsäure 1935.
- Blafs, E.** Bestimmung von Flammentemperaturen 124.
- Blattner, G. und Kestner, B.** Neues Verfahren zur Extraction des Kupfers der Pyritabbrände 490.
- Blau, Fritz.** Ueber Nicotin 1772.
- Bleisch, Max.** Fehlerquellen bei Anstellung der Cholerarothreaction und ihre Vermeidung 2069.
- Bloch** siehe Schlagdenhauffen 809.
- Blondel.** Künstliche Schmelzung und Krystallisation des Kohlenstoffs 391.
- Blount, Bertram.** Verlust an Zink während des Glühens von Zinkoxyd 2132.
- Bloxam, W. P.** Sulfide des Ammoniuns 331.
- Blümcke, A.** Labile Gleichgewichtszustände von Salzlösungen 215.
- Blum, F.** Thiuret, ein schwefelhaltiges Antisepticum 1117.
- Blumer.** Ueber Benzoinhydrazin 1937.
- Bodenstein, M.** Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze 214.
- Bodenstein, M. und Meyer, V.** Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze 213.
- Bodländer, G.** Versuche über Suspensionen 241.
- Boehm, Arnold** siehe Falkenstein 889.
- Böhringer, C. F. und Söhne.** Darstellung von Vanillin 1436.
- Boeris, Giovanni.** Einwirkung von salpetriger Säure auf Anethol 1194.
- Boëseken, M. J.** Kupfersalz der Chinolinsäure 1763.
- Böttinger, C.** Zur Kenntniss der Lagsäure 1889.
- Bogdan.** Basisches Kupferselenat und ein analoges Kobaltselenat 494.

- Bogomolow, T. Methoden der quantitativen Bestimmung des Urobilins im Harn 1588.
- Bogorodsky, A. Hydratische Formen des Brom- und Chlorlithiums 298; Hydratformen des Chlor- und Bromlithiums 454.
- Bokorny, Th. Nichtorganisirte active Proteinstoffe 1975; siehe Loew 2024.
- Bollin, G. siehe Robineau 2169.
- Boltzmann, L. Energie der fortschreitenden und inneren Bewegung der Gasmoleküle 21.
- Bondzynski, Stan. Die Sjöqvist'sche Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft 2087; Untersuchung des Harns auf Quecksilber 2146.
- Bone, W. A. siehe Meyer 1715, 1720.
- Bonnet, A. Eigenschaften der Bleioxyde 481.
- Bonnet, J. siehe Placet 568, 564.
- Borchers, W. Dynamomaschine für metallurgische Versuchslaboratorien und Hörsäle 191; Apparate für die elektrolytische Darstellung der Alkali- und Erdalkalimetalle 437.
- Borg, F. siehe Villiers 2086, 2107.
- Bornemann, G. Laboratoriumsapparate aus Aluminium 260.
- Bornträger, A. Bestimmung des Kupfers auf volumetrischem Wege mit Schwefelnatrium 2136; zur polarimetrischen Untersuchung von Mosten und Süßweinen 2163; Controlirung der Fehling'schen Lösung 2222.
- Bornträger, H. Künstliche Silicate 401; rasche Reduction des Kaliumplatinchlorids 597; Trennung des Eisens von der Thonerde 2121; zur Kenntniss einiger Fette und Oele 2181.
- Boruttau, Heinrich. Vergleichende Untersuchungen über den Chemismus im Herz- und Körpermuskel 898.
- Boseley, L. K. siehe Droop, Richmond 2192.
- Bossel, F. siehe Graebe 1359.
- Bothamley, C. H. Vertheilung von sauren und alkalischen Radicalen in einer Calcium, Magnesium, Carbonate und Sulfate enthaltenden Lösung 224.
- Bouchardat, G. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalol, Umwandlung in Geraniol 1531; Camphen im Lavendelöl 1562; über Lavendelöl 1562.
- Bouchardat, G. und Oliviero. Einwirkung von concentrirter Essigsäure auf Terpentinalöl 1555; über das Eucalyptusöl 2023.
- Bouillet, J. Alkaloide des Leberthrans 1651.
- Bourgeois, L. Darstellung von Titanaten 403.
- Bourgeois, Ed. und Dambmann, J. Ueber den festen Zustand einiger Alloxime 1414.
- Bourget, Salacetol 1319.
- Bourquelot, Em. Ein neues lösliches Ferment, welches Trehalose in Glucose spaltet 878; Inulase und indirecte Alkoholgährung des Inulins 901; über Inuline 904; über ein lösliches Ferment, das Trehalose in Glucose spaltet 2000; Inulase und indirecte alkoholische Gährung des Inulins 2000.
- Bouveault, L. Verseifung von Nitrilen 995; Constitution der Dicyanide dimolekularer Säuren 1008; Darstellung des Triphenylacetonitrils und des Triphenylcarbinols 1243; flüssiges Isomeres des Hydrocamphens 1554; das sogenannte Hydrazon des Cyanacetons 1697.
- Bouvier. Ausscheidung des Albumins der Diffusionsäfte 872.
- Boyen, Edgar von. Beiträge zur Ceresinfabrikation 620.
- Bracci, Flaminio. Rückstände der Olivenextraction 2028.
- Bradburn, J. A. und Pennock, J. D. Darstellung reiner Thonerde aus Bauxit 526.
- Bräutigam, W. Der Niederschlag aus dem Liqueur kalii arsenicosi 373.
- Bräutigam, W. und Edelmann. Nachweis von Pferdefleisch 2261.
- Brancovici, E. siehe Haller, A. 1934.
- Brand, J. Scheinbare Salicylsäure-reaction der Caramelfarbmälze 906; über den die scheinbare Salicylsäure-reaction bedingenden Körper des Caramelmälzes 2239; Analyse von Brauerpech 2245.
- Brandenburg, H. Abnorme elektromotorische Kräfte des Quecksilbers 169.
- Brauns, R. Verhalten der Titansäure gegen Phosphorsalz 402.
- Braunschweig, Richard. Die Ester der Methylbernsteinsäure 754.
- Bredig, G. Dissociation des Wassers 221; Molekulargewicht der Ueberschwefelsäure 314.

- Bremer, H. Extractionsapparate für Flüssigkeiten 263.
- Breyer, Th. und Schweitzer, H. Kalibestimmung nach der Methode Lindo-Gladding 2110.
- Bridge, J. L. Ueber die Aether des Chinonoxims (p-Nitrosophenols) 1503.
- Brieger, Ludwig und Cohn, Georg. Untersuchungen über das Tetanusgift 2016.
- Brissonet. Kreosotal 1328.
- Broche, Carl. Ueber Tribromacetonitril 1002.
- Brochet, A. Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen 1023.
- Brochet, A. und Boulenger, P. le. Condensation von Alkoholen der Fettreihe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 1022.
- Brooke, E. Untersuchung von Piper ribesioides 2026.
- Brooke, Simpson und Spiller. Neue blaue und blaugüne Farbstoffe 1138.
- Brown, David. Zersetzung des Chloroforms 628; Zersetzung von alkoholhaltigem Chloroform 630.
- Brown, Alex. Crum siehe Crum 743.
- Brown, Crum und Walker, J. Synthese mittelst der Elektrolyse 194.
- Brown, H. T. und Morris, G. H. Chemie und Physiologie der Laubblätter 2021.
- Browne, A. B. Verbesserungen in der Fabrikation von Bleiweiß 483.
- Browning, Philip E. Einfluß von freier Salpetersäure und von Königswasser auf die Fällung von Baryum als Sulfat 2111; Trennung des Kupfers vom Cadmium nach der Jodidmethode 2139; siehe Gooch 2055.
- Bruck, P. Ueber Tetrolsäuredijodid und Acerylendicarbonsäuredijodid 669.
- Brügelmann, G. Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen 2150.
- Brühl, J. W. Spectrochemie des Stickstoffs 321; Eigenschaften und Constitution des freien Hydroxylamins und seiner Homologen 335, 918; Untersuchungen über asymmetrische Bicarbonensäuren 754; Ester der Camphersäure 769.
- Brullé, Raoul. Analyse der Butter 2200.
- Brunck, O. Ozonbildung bei höheren Temperaturen 288.
- Brunner, K. Ueber das dimolekulare Propionylcyanid und die daraus dargestellte Aethyltartronsäure 1010.
- Brunner, Heinrich und Leins, Heinrich. Zur quantitativen Trennung von Theobromin und Caffein 2248.
- Bruttini, A. Colorimetrische Bestimmung kleiner Uramengen in Mineralien 2130.
- Bucher, Rudolph v. Ueber das Chitin 1623.
- Bucherer, A. H. Anwendbarkeit elektrischer Wärme zur Concentration der Schwefelsäure 313; Gewinnung von Aluminium 520; zur Kenntniß der Aluminiumverfahren der Gegenwart 520.
- Buchner, E. Ueber das Pyrazol 1683.
- Buchner, E. und Dessauer, H. Monophenylpyrazol 1687.
- Buchner, E. und Fritsch, M. Pyrazol-3, 4, 5-tricarbonsäureester 1684; Monophenylpyrazol 1687.
- Buchner, E. und Papendieck, A. Pyrazol-3, 5-dicarbonsäureester 1686.
- Buchner, E. und Witter. Pyrazolin-3, 4, 5-dicarbonsäureester 1686.
- Buchner, G. Färben von Messing 491; rectificirter Holzessig 682; lösliche colloidale Modification des Baryumsulfates 471.
- Buchner, Georg. Notiz zum Quecksilberoxycyanid 503.
- Bucket, M. Prüfung von Weinsäure und Citronensäure auf metallisches Blei und Bleiverbindungen 2171.
- Büchner, Otto. Trichlorbrenztraubensäure 730.
- Bülow, Karl. Einwirkung von Säureamiden auf Benzaldehyd 1900.
- Büttner, Br. siehe Claus 1809.
- Büttner, W. Extractionsapparat für analytische Arbeiten 263.
- Buff siehe Küchler 1324.
- Bugarszky, St. Studien über chemische Gleichgewichtszustände 216, 217; siehe Liebermann 57.
- Buisine, A. und P. Concentration der Schwefelsäure 314; Fabrikation von Aluminiumsulfat 530; Ferrisulfat als Desinfectionsmittel 553; Darstellung von Farbholzextracten 1587.
- Bull, H. C. Apparat zur Gewinnung von Natrium und Kalium durch Elektrolyse 437.
- Bult, H. siehe Rideal 2060.
- Bunge, N. Elektrolyse halogensubstituierter organischer Säuren 197.

- Bunte, H. Carburatation des Leuchtgases 614.
- Buntrock. Thionynaphtylamin 1104.
- Burckhard siehe Claus 1291.
- Burkart, E. siehe Bischler 1268.
- Burls, F. B., Evans, E. E. und Desch, C. H. Bildung von Cyanwasserstoff durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker 998; siehe Meldola 1928, 1929.
- Burns, P. S. Chemisches Verhalten einiger dimolekularer Nitrile 1008.
- Busch, Max. Synthetische Versuche über Stickstoffkohlenstoffringe aus o-Amidobenzylamin und seinen Derivaten 1846.
- Busse, M. Derivate der Toluylendiamin-carbonsäure 1793.
- Butters, Ch. und Glennell, John Edward. Oxyankaliumprocefs für die Extraction des Goldes 587.
- Byk. Herstellung von Salicylsäure-äthern des Phenols und Naphtols, genannt Salole 1319.
- Calvert, J. Darstellung von Morphin-sulfat 1655.
- Camerer, W. Methode der Harnstoffbestimmung nach Hüfner 2212; über Harnsäurebestimmung 2213.
- Cameron, Charles A. Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Selen-dioxyd 347.
- Campbell, A. Regenerirung von Mangansuperoxyd 539.
- Campbell, G. F. siehe Wells 460, 473, 479.
- Campbell, E. D. und Trowbridge, P. F. Ueber die höheren Oxyde des Nickels 2130.
- Campbell Stark, A. Probe auf Wasserstoffsuperoxyd 2061; Nachweis von Gold 2148; Nachweis von Weinsäure in Citronensäure 2171.
- Cannepin und van Eyk. Bestimmung des Morphins im Opium 2252.
- Cannizzaro, S. Ueber eine Mittheilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins 1366; Constitution der santonigen Säure 1372.
- Cannizzaro, S. und Gucci, P. Derivate der Photosantoninsäure 1369.
- Cantoni, L. Analyse der Düngemittel 2074.
- Canzoneri, F. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des Quecksilberoxydulnitrats 503.
- Capelle, E. siehe Herrenschmidt 2130.
- Capstick, J. W. Verhältniß der specifischen Wärmen bei den Paraffinen und deren Monohalogenderivaten 22.
- Carassino, G. Herstellung von Platten oder Elektroden für Secundärbatterien 172.
- Carborelli, C. E. Experimentaluntersuchungen über die Lösungsgeschwindigkeit 99.
- Carcano, L. Abänderung des Soxhlet'schen Extractionsapparates 262; siehe Garelli 2200.
- Carnegie, Douglas. Peroxyde und Doppelhaloide 409.
- Carnot, A. Neue Fluorbestimmungsmethode 2051; Bestimmung des Phosphors in Eisen und Stahl 2080; Bestimmung des Phosphors in den vegetabilischen Erden 2081; Bestimmung der Phosphorsäure 2086; oxydimetrische Methode beim Mangan 2123; Bestimmung der Manganoxyde mit Wasserstoffsuperoxyd 2123; Fällung des Mangans durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak zur gewichts- und maßanalytischen Bestimmung 2123.
- Caro, N. Trioxyamin aus Brenzcatechin 1255.
- Carr, Francis H. siehe Dunstan 1602, 1603.
- Carrara, G. Einfluß der Halogene auf den optischen Werth der Doppelbindungen 41; elektrolytische Dissociation in ihrer Beziehung zum optischen Drehungsvermögen 63; Molekulargewicht und Brechungsvermögen des Wasserstoffhyperoxyds 293; polymeres Thiophosgen 395; einige isomere Thetine. I. Methyläthylthetin 805; II. Dimethylpropionylthetin 806; einige isomere Thetine 807.
- Carswell, Thos. R. Einwirkung von Jod auf Phenol und verwandte Körper in Gegenwart von freiem Alkali und über eine neue Classe von Verbindungen, welche durch diese Reaction entstehen 1175.
- Carter Bell, S. Reinigung des käuflichen Alkohols 647.
- Caspari, R. Darstellung der Ueberchlorsäure und Kalibestimmung mittelst Ueberchlorsäure 303.
- Cassal, Ch. E. Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren 2177.

- Cassel, G. E. und Kjellin, Fr. A. Elektrolytische Gewinnung von metallischem Zink aus Zinkblende 476.
- Cassella und Co. Darstellung von  $\alpha_1, \alpha_2$ -Naphtylendiamin- $\beta_1$ -sulfosäure 1160; Darstellung von  $\alpha_1, \alpha_4$ -Diamidonaphtalin- $\beta_2$ -monosulfosäure 1160; Darstellung von  $\alpha_1, \alpha_4$ -Diamidonaphtalin- $\alpha_2$ -sulfosäure 1160; Darstellung von  $\beta$ -Amidonaphtol aus  $\beta$ -Amidonaphtalinsulfosäure 1201; Darstellung einer  $\beta$ -Naphtylamin- und  $\beta$ -Naphtholdisulfosäure 1205; Darstellung einer Amidonaphtoldisulfosäure aus der Diamido- $\alpha$ -naphtalindisulfosäure 1206; Darstellung von  $\alpha_1, \alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2, \beta_3$ -disulfosäure 1206; Umwandlung der  $\alpha_1, \alpha_4$ -Diamidonaphtalin- $\beta_2, \beta_3$ -disulfosäure in die  $\alpha_1, \alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2, \beta_3$ -disulfosäure 1207; Darstellung von Parafuchsin und Homologen 1242; Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen 1253.
- Castellaneta, E. Einwirkung von Phthalsäureanhydrid auf p-Amidophenol und dessen Aether 1383.
- Castner, H. Y. Verbessertes Bleichmittel 440; Herstellung von Alkaliperoxyd 440; Elektrolyse von Alkalisalzen 445.
- Catbin, Charles A. Volumetrische Bestimmung von Kohlendioxyd 2102.
- Cattaneo, C. Leitfähigkeit der Lösung einiger Salze in Glycerin 190; Temperaturcoefficient der elektrischen Leitfähigkeit gewisser ätherischer Lösungen 190; siehe Vincentini 180.
- Causse. Darstellung von Wismuthsubgallat (Dermatol) 1389; Einwirkung von Aldehyden auf polyvalente Phenole, aromatische Acetale 1435.
- Cavazzani, Emil. Diastatische Wirkung der Bakterien 1999.
- Cazeneuve, P. Einwirkung von alkoholischem Alkali auf Camphersäureanhydrid und einige andere Anhydride 765; Bildung des Gallanilids und seines Triacetyl- und Tribenzoylderivats 1391; Anilid der Gallussäure 1392; Metallverbindungen des Gallanilids 1393; über Wismuthgallanilid 1394; Constitution des Gallusblau oder des Tanninindigos 1394; Homologe des Gallanilids, Darstellung von Galloptoluid 1395; Schwefelverbindungen des Camphers und ihre Derivate 1538; Constitution des Camphers 1534.
- Cerkez, S. G. Drehungsvermögen von Chininsäurederivaten 1806.
- Chabré, C. Giftigkeit der stereoisomeren Weinsäuren und eine allgemeine Formel für die Messung der giftigen Wirkung 791.
- Chalmot, G. de. Lösliche Pentosen in den Pflanzen 851; über die Bildung von Pentosen durch den Assimilationsproceß 851; Pentosane in den Pflanzen 904.
- Chambrier, P. de. Destillation der p-Homosalicylsäure 1329.
- Chancel, F. Ueber die Dipropylamidoessigsäure (Dipropylaminoäthansäure) 932; über das Tripropylbetail der Essigsäure (Aethanoyltripropyltaïn) 933; symmetrischer Dipropylharnstoff und Dipropylsulfharnstoff 968; Propylharnstoff 968; Dipropyleyanamid und Dipropylcarbodiimid 1001.
- Chapmann, Alfred C. Hopfenöl 1561; Darstellung von Sauerstoff und Stickstoff aus atmosphärischer Luft 286.
- Charpy, C. Contraction der Salzlösungen 59.
- Charpy, S. Einfluß der Glühtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften und die Structur des Messings 491.
- Chassevant, A. Doppelchloride 410.
- Chattaway, F. D.  $\alpha$ -Phenylnaphtalin 1041.
- Chattaway, F. siehe Bamberger 1045.
- Chavanne, L. siehe Guye 45.
- Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart und Schulz. Darstellung von Aethoxyamidoacetylcymidin und dessen Salzen 1189.
- Chemische Fabrik Griesheim. Verfahren, Pikrinsäure in eine dichte und leichter schmelzbare Form zu bringen 1176.
- Chemische Fabrik Schering in Berlin. Darstellung von aromatischen Piperazindisulfonderivaten 1090.
- Cheyne siehe Prunier 2249.
- Chiaromonte, Tommaso. Einwirkung des Calciumsulfit auf die alkoholische Gährung 2003.
- Child, J. F. Destillation ätherischer Oele und Trennung des Oels vom Wasser 266.
- Choate, P. C. Ueber die Verbesserungen in der Darstellung von metal-

- lischem Zink 477; Gewinnung von metallischem Zink 477.
- Choay, E. siehe Béhal 1209, 2235.
- Chorley, J. O. siehe Smith 615.
- Christensen, Odin T. Reactionen mit Ammoniak bei niedrigen Temperaturen 411, 549, 566.
- Church, A. H. Turacin, ein merkwürdiger thierischer, kupferhaltiger Farbstoff 1586.
- Ciamician, G. und Silber, P. Symmetrisches Dimethoxychinon 1503; über Leucotin und Cotogenin 1581; über Paracotin 1582; Herr Hesse und das Hydrocoton 1582; über das Pseudopelletierin 1811; Alkaloide der Granatwurzelsrinde 1813.
- Ciamician, Giacomo und Zanetti, C. U. Ueber die basischen Eigenschaften der Pyrrole 1679.
- Claisen, L. Siedekölbehen für fractionirte Destillation 264; Oxymethylen-derivate des Acetessigäthers, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers 730; Bemerkungen über das Verhalten der Oxymethylenverbindungen 1438; Oxymethylenecampher 1439; zur Kenntniss der 1-3-Diketone 1495.
- Claisen, L. und Manasse, O. Einwirkung des Chlors auf die Isonitrosoketone 1444; Isonitrosocampher und dessen Umwandlungsproducte 1536.
- Clark, John. Arsenbestimmung nach Reinsch 2091; Nachweis von Arsen in alkalischen Lösungen 2092; Bestimmung von Chrom im Stahl 2125.
- Clark, Y. Anwendung von Natrium-superoxyd in der Analyse 2043.
- Clarke, F. W. Constitution der Lithion-glimmer 402.
- Classen, A. Quantitative Analyse durch Elektrolyse 2045; Trennung von Kupfer und Wismuth 2139.
- Classen, Alex. und Zahorski, B. Bleitetrachloridechinolinchlorhydrat 1780.
- Claus, Adolf. Theorie der Oxime 605; Constitution des Thioharnstoffs und des Phenylthiobiurets 974, 1113; Constitution des Benzols 1027; zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone 1450; zur Kenntniss des Chinolins und seiner Derivate 1781; m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure (Loretin), ein neues Antisepticum zum Ersatz des Jodoforms 1802; Alkyl- und Alkylenderivate substituirtter Cinchoninsäuren 1808; Isomerie asymmetrischer Hydrazone 1962; zur Kenntniss des Papaverin-äthylbromids 1766.
- Claus, Ad. und Bayer, R. Die Monochlororderivate des o-Xylols und ihre Beziehungen zu den Chlor-o-toluylsäuren 1295.
- Claus, Ad. und Beckenkamp, J. Zur Kenntniss des Phenylacridins 1818.
- Claus, Ad. und Büttner, Br. Alkyl-derivate der  $\alpha$ -Phenylcinchoninsäure 1809.
- Claus, Ad. und Grau, P. Zur Kenntniss der Jodchinoline 1788; Abkömmlinge des ana-Oxy-chinolin-jodmethy-lates 1801.
- Claus, Ad. und Hoffmann, K. Nitro-derivate des Isochinolins 1832.
- Claus, Ad., und Howitz, H. o-Brom-chinolin 1786.
- Claus, Ad., Howitz, H. und Mohl. Zur Kenntniss der Oxychinoline 1800.
- Claus, Ad. und Junghanns, K. ana-Chlorchinolin 1783.
- Claus, Ad. und Kayser, Bud. m-Chlor-chinolin 1785.
- Claus, Ad. und Massau, C. Zur Kenntniss des m-Nitrochinolins und seiner Derivate 1790.
- Claus, Ad. und Psychlau, E. Zur Kenntniss der  $\gamma$ -Bromnicotinsäure 1761.
- Claus, Ad. und Schöller, M. o-Chlor-chinolin 1781.
- Claus, Ad., Stapelberg, E. und Burchhard. Ueber p-Monochlor-o-toluylsäure und ihre Derivate 1291.
- Claus, Ad. und Stoebr, F. Alkyl-derivate der Chininsäure 1808.
- Claus, Ad. und Vis, G. N. o-Nitr-ana-bromchinolin 1788.
- Claus, C. F. und Elsner, J. A. Herstellung von Sauerstoff aus Calcium-plumbat 286.
- Clement, A. A. siehe Noyes 1080.
- Glennell, Edward siehe Butters 587.
- Clermont, Ph. de. Oxydation der Nickelsulfide 561.
- Cluss, Adolf. Die Reinzuchtheffe und die Anwendung der Fluorverbindungen in der Brennerei 2005.
- Cochin, D. Flammenspectra einiger Metalle 148.
- Cohn, G. Condensationsproducte einbasischer Säuren mit Resorcin 1886.
- Cohn, Georg siehe Brieger 2016; siehe Ehrlich 1099.



- Cohn, Rudolf. Verhalten einiger Pyridin- und Naphtalinderivate im thierischen Stoffwechsel 1745.
- Collie, Norman. Bildung von Naphtalinderivaten aus Dehydracetsäure 1223; Fluorescein des Camphersäureanhydrids 1376.
- Collie, N. und Meyers, W. S. Bildung von Orcin und anderen Condensationsproducten aus Dehydracetsäure 1223.
- Colquhoun, Walter. Bestimmung von Harnstoff 2213.
- Colson, Albert. Einwirkung der Temperatur auf das Drehungsvermögen der Flüssigkeiten 46; einige Sätze der Stereochemie 604; Stereochemie der Aepfelsäureverbindungen und über die Aenderung des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten mit der Temperatur 771; Formel von Weinsäure 791.
- Combes, A. Darstellung von Amidochinolin 1797; siehe Friedel 766.
- Comboni, E. und Mangato, E. Zusammensetzung und Verunreinigung der technischen Flusssäure 2052.
- Compagnie parisienne des couleurs d'aniline. Darstellung von  $\alpha$ -Naphtol und  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure aus den correspondirenden Amidoderivaten 1199; Darstellung basischer Triphenylmethanfarbstoffe von blauer bis blaugrüner Nuance 1254; ein Homologes des Alizarinbordeaux 1518; Darstellung von Alizarinfarbstoffen 1522; Herstellung von Tropin 1606; Gewinnung von Cocain aus den dasselbe begleitenden Alkaloiden 1635; Herstellung von Aethoxyphenylmethylpyrazolon und von p-Aethoxy-1-phenyl-2-3-dimethyl-5-pyrazolon 1700; Herstellung einer neuen Diamidobase 1715.
- Coningk siehe Oechsner de 1275.
- Conrad. Neue Fixirmittel 143.
- Contejeau, Ch. Physiologie des Magens 2037.
- Coote, A. H. siehe Hodgkinson 1943.
- Coppet, L. C. de. Dichtemaximum des Wassers und einiger wässeriger Lösungen 30.
- Coppet, J. de. Ueber Darstellung von Nickel und Kobalt 553; über Behandlung von nickelhaltigen Erzen 554.
- Cossa, A. Die Anderson'sche Reaction 1755.
- Coudon, H. siehe Müntz 328.
- Courtonne. Fällung von Glucose und Lävulose durch Baryt 856.
- Cousin, H. Aether des Homobrenzcatechins 1211; Einwirkung von Schwefelsäure auf Brenzcatechin und Homobrenzcatechin 1211.
- Cownley, A. J. siehe Paul 1647.
- Craig, G. Ueber die Bestimmung des Schwefels 2064.
- Cremer, Max. Verhalten einiger Zuckerarten im thierischen Organismus 900.
- Creutz siehe Michaelis 1944.
- Crobaugh, Frank L. Cadmiumchlorid als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff 2064; Bestimmung des Phosphors in Kohle und Coaks 2081.
- Crook, William Gustav. Nachweis von Baumwollensamenöl in Schmalz 2180.
- Cross, C. F., Bevan, E. J. und Beadle, C. Thiokohlensäureester der Cellulose 883; neue Cellulosederivate und ihre industriellen Anwendungen 884; Chemie der Pflanzenfasern. Cellulosen, Oxycellulosen und Lignocellulosen 885.
- Crum Brown, Alex. und Walker, James. Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren 743.
- Cundall siehe Mc.Leod 208.
- Curchod und Matras und Co. Herstellung von Salicylsäureestern 1319; Herstellung von Pyrazolonderivaten 1699.
- Curci, Antonio. Wirkung und Umwandlung des Mesitylens im Organismus 1031; Umwandlung und Wirkungsweise des Pilocarpins im Organismus 1660.
- Curely. Reinigung und Entfärbung der Zuckersäfte und Syrupe 873.
- Curie, S. C. C. Darstellung unlöslicher Chloride aus den Metallen 197.
- Curtius, Th. Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure 334; über das Hippurylphenylbuzylen und eine neue Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure 1920; über das Hydrazin 1936.
- Cushny, Arthur R. Die wirksamen Bestandtheile des Gelsemium sempervirens 1649; Alkaloide des Gelsemium sempervirens 1651.
- Cutten, E. B. Elektrolyse von Kochsalzlösungen 496.

- Dahl und Co. Darstellung einer Mono-sulfosäure des  $\alpha_1\alpha_2$ -Amidoacetylnaphthalids 1144; Darstellung von  $\beta_2$ -Amido- $\alpha_1$ -naphthol- $\alpha_2$ -sulfosäure 1206; Darstellung von o-Aethoxy-ana-benzoylamidochinolin 1799; Darstellung von  $\alpha$ -Methoxy-ana-acetylamidochinolin 1800; Darstellung von p-Aethoxy-acetylamidochinolin 1800.
- d'Aladern, R. Bildungswärme einiger Indigoderivate 129.
- Dambmann, J. siehe Bourgeois 1414.
- Damour, A. Anwendung des Jodkaliums zur Analyse einiger Mineralien 2043.
- Darmstaedter siehe Jaffé 265.
- Dashiell, P. J. p-Aethoxyorthotoluol-sulfosäure und einige Derivate derselben 1187; siehe Remsen 1906.
- David, S. Behandlung von silberreicher Zinkblende 477; Silbergewinnung aus armen Erzen 496.
- Decev, Th. Ueber einige Oxalylverbindungen 1944.
- Decke, J. F., Southwark und Redmann, F. Gewinnung von Zinn aus Weißblech 405.
- Decker, H. Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate des Pyridins und ähnlicher Basen 1763; zur Geschichte der sogenannten Chinoliniumbasen 1778.
- Deeley, R. M. Periodische Tafel der Elemente 17.
- Deherain, P. P. Einfluss des Bodens auf die Nitrification 327.
- Dehnst. Darstellung indulinartiger Farbstoffe aus Azoverbindungen des Benzidins und Diamidotriphenylmethans 1901.
- Delacre, Maurice. Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzil 1461; Einwirkung von Wärme auf das Dypnon 1465.
- Delaye, Louis. Analyse der Butter 2203; Analyse und mikroskopische Prüfung von Mehl 2259.
- Deltour, Em. Raffinose 879.
- Demarçay, Eug. Ueber die Einheitlichkeit des Samariums 513.
- Demoussy siehe Dybowski 441.
- Dengler, L. siehe Engler 1443.
- Denigès, G. Mikrochemische Reaction auf Jod 2054; Identificirung und Bestimmung der Lactose in den verschiedenen Milchsorten 2196.
- Denozza, Michele. Isoeugenolglycol-säure und die Eugenolzimmtsäure 1310.
- Desch, C. H. siehe Evans 998.
- Dessauer, H. siehe Buchner 1687.
- Deszàthy, A. Löslichkeitsbestimmungen von buttersaurem Baryum und Calcium 689.
- Deutsch siehe Sternberg 564, 574.
- Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt. Darstellung von Ferricyanosalzen 999.
- Dewar. Magnetische Eigenschaften von flüssigem Sauerstoff 287; siehe Liveing 322.
- Dicke, H. Wassergas und dessen Verwendung 394.
- Dieck, Herman, L. siehe Smith 567, 584.
- Dieckhoff, E. Druckdestillate des Thrans 617.
- Dieckmann, W. siehe Bamberger 1825.
- Diehl, A. Trichter 249.
- Dierbach, R. Darstellung und Eigenschaften der Anilidosalicylsäure 1324.
- Dieterich, Eugen. Zur Hübl'schen Jodadditionsmethode 2179; Werth der Dialyse bei der Beurtheilung des Honigs 2224.
- Dietzel, A. Elektrolyse von Legirungen und Erzen 491.
- Ditte, Alfred. Leclanché-Element 171, 172; Fällung der Stannate der Alkalimetalle durch Carbonate 405; Zersetzung von Alkalialuminaten in Gegenwart fester Thonerde 527; Zersetzung der Aluminate durch Kohlensäure 528; Darstellung der Thonerde in der Industrie 529.
- Ditte, A. und Metzner, R. Einwirkung von Metallen auf saure Lösungen ihrer Chloride 172.
- Dittmar, W. und Henderson, J. B. Zusammensetzung des Wassers 6.
- Divis, Johann V. v. Apparat zur ununterbrochenen Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten 270.
- Dixon, Augustus, E. Wirkung von Thioharnstoff auf einige Haloidderivate der Fettsäuren 972; Entschwefelung substituierter Thioharnstoffe 973; Isomere Form des Benzylphenylbenzylthioharnstoffs 1133.
- Dixon, Harald D. Explosion von Gasgemischen 233.
- Dobbie, James A. und Lander, Ale-

- xander. Eine neue Base aus *Corydalis cava* 1646.
- Dobeneck, A. v. Adsorptionsvermögen und Hygroskopicität der Bodenconstituenten 21.
- Doelter, Cornelius. Gewinnung von Korund aus Schmirgel 526.
- Dohme, A. R. L. Constitution der Alkaloide 1600.
- Dollfus, Walter. Berichtigung über Hydrozimmtaloxim 1423.
- Domini, P. siehe Antony 536.
- Donald. Neuere Vorkommen von Platin 596.
- Donath, Eduard. Beitrag zur Kenntniss des Kobalts 562; Reaction einiger Zuckerarten gegen Boraxlösung 850; Gewinnung des Benzols bei der Verkokung der Steinkohlen 1026.
- Donath, Ed. und Strasser, Rob. Stearinpech 817.
- Doolittle, O. S. Torsionsviscosimeter 274.
- Dott, D. B. Methode zur Erzeugung eines constanten Stromes Sauerstoff 286; Wirkung der Diastase auf Stärke 2229.
- Draer, Arthur D. Desinfectionswerth des Carbolkalkes bei Typhus- und Choleraausleerungen 1171.
- Dreaper, W. P. Bestimmung von Gerb- und Gallussäure 2241.
- Drechsel, E. siehe Abel 2213.
- Dreher, E. und Kostanecki, St. v. Constitution der Monooxyxanthone 1463.
- Drehschmidt, H. Bestimmung des Cyans in Reinigungsmassen und Leuchtgas 2206.
- Dreyfus, C. Darstellung von Ferrosulfat und Ferrisulfat 553.
- Dreyfuss, J. Vorkommen von Cellulose in Bacillen, Schimmel- und anderen Pilzen 879.
- Drown, T. M. und Eldridge, G. F. Flüchtigkeit des Zinnchlorids 405.
- Dryfoos, L. A. siehe Miller 942; siehe Mason 1879.
- Du Beaufret. Verwendung des Baryts in der Zuckerfabrikation 876.
- Dubosc, A. siehe Hermite 444, 445, 452.
- Duclaux, E. Beziehungen zwischen dem Gährungsproceß und Selbstverbrennungsproceß im Sonnenlicht 2001; das Altern der Weine 2007.
- Ducrotet und Lejeune. Elektrischer Tiegel 199.
- Duden, Paul. Dinitromethan 641; siehe Knorr 1687, 1690, 1695.
- Dudley, C. B. und Pease, F. N. Phosphorbestimmung im Stahl 2078; Normalmethode für die Eisenanalyse 2117.
- Dudley, Wm. L. Die elektrolytische Abscheidung des Iridiums 595; Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff und Sauerstoff auf die Platinmetalle 597.
- Düll, G. Wasserlösliche Kohlenhydrate des Malzes und der Gerste 869; siehe Lintner 891.
- Dunnington, F. P. Nachweis von Brom, Chlor und Jod in derselben Mischung 2057.
- Dunstan, Wyndham R. Alkaloide von *Aconitum Napellus* 1600.
- Dunstan, Wyndham R. und Carr, Francis H. Zur Kenntniss der Aconitalkaloide 1602, 1603.
- Dunstan, Wyndham R. und Dymond, T. S. Isomerie der aliphatischen Aldoxime 813.
- Dunstan, Wyndham R. und Harrison, E. F. Zur Kenntniss der Aconitalkaloide 1601.
- Dunstan, Wyndham R. und Jowett, H. A. D. Zur Kenntniss der Aconitalkaloide 1603.
- Dunstan, Wyndham R. und Shephard, W. F. J. Identität des Coffein und Thein und die Reactionen von Coffein mit Goldchlorid 988.
- Duparc, L. und Royer, A. Krystallformen einiger organischer Substanzen 612.
- Dupee, L. C. siehe Wells 493.
- Dupont und Gallvis. Reinigung der Säfte und Abläufe von Runkelrüben und Zuckerrohr 873.
- Dupont, J. und Jansen, H. Kupferoxybromide, analog dem Atacamit 494.
- Dupré, F. W. Gewinnung von Kaliumsulfat oder Kaliumnatriumsulfat aus Salzlösungen 450.
- Durand, Huguenin und Co. Condensation von Benzidin, Tolidin und homologen Basen mit Phenylendiaminen und ihren Homologen 1166; Condensation von Benzidin oder Diamidophenoläther mit Formaldehyd 1167; Darstellung einer neuen Base durch Condensation von Tolidin mit Formaldehyd 1167; Darstellung blauer Farbstoffe aus Gallocyenin

- 1597; Darstellung eines basischen Farbstoffs aus Gallocyanin 1597.
- Duyk. Darstellungsmethode des metantimonsauren Kaliums 375.
- Dvorák, V. Diffusionsapparat 277.
- Dvorkovitch. Vergasung von Kohle und von flüchtigen Kohlenwasserstoffen 394.
- Dybowski, J. und Demoussy. Chlorkalium als Ersatz des Kochsalzes bei der Ernährung 441.
- Dyes, L. G. Reduction des Kupferchlorids 493; Elektrolytische Verarbeitung der Silbererze 496.
- Dymond, T. S. siehe Dunstan 813.
- Dzierzowski, S. K. Basische Derivate des Chloracetobrenzcatechins und Chloracetophenons 1212; Synthese einiger Ketone und Ester aus Phenolen und halogensubstituirten Fettsäuren 1446; basische Derivate des Chloracetopyrocatechins und des Chlorogallacetophenons 1448; über die Lanolinbestimmung nach dem Verfahren Helbing und Passmore 2185.
- Easterfield, F. H. siehe Sell 975, 982.
- Eberhard, O. siehe Töhl 1024, 1078.
- Ebersbach, F. P. Affinitätsgrößen aromatischer Amidosulfonsäuren 183.
- Ebert, G. siehe Stock 1695.
- Ebert, H. Dissociationswärme in der elektrochemischen Theorie 127.
- Ebert, R. Kupfer- und Eisenblasen für den Laboratoriumsgebrauch 257.
- Ebstein, Wilhelm und Schulze, Carl. Einwirkung der Kohlensäure auf die diastatischen Fermente des Thierkörpers 1999.
- Eckel, R. siehe Töhl 1054.
- Eckenroth, H. Derivate des Salols und der Naphtosalole 1318.
- Eckenroth, H. und Kock, K. Bestimmung des Acetons und der Salicylsäure in Salacetol 2239; Untersuchung des Salacetols 2240.
- Eckenroth, H. und Wolf, M. Phenyl-,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtyläther der Salicylsäure 1316.
- Edelmann siehe Bräutigam 2261; siehe Rösler 497.
- Eder, J. M. Spectrum der Ammoniak-oxygenflamme 150; Funkenspectren verschiedener Metalle zur Bestimmung der Wellenlänge im Ultraviolett 151.
- Eder und Valenta. Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffs 154; Emissionsspectrum des elementaren Siliciums 155.
- Effront, Jean. Chemische Bedingungen der Wirkung der Diastase 1996; Erwiderung gegen Jörgensen und Holm 2004; Verhalten der Fluoride gegen das alkoholische Ferment 2004.
- Ehrenberg, A. Aetherische Oele von *Aspidium filix mas* 714.
- Ehrlich, P. und Cohn, Georg. Einwirkung von Säurechloriden auf Nitrosodimethylanilin 1099.
- Ehrmann, Edm. Farbstoffe 1237.
- Eiger siehe Michaelis 1944.
- Eijkmann, J. F. Ueber das Brechungsvermögen 41; optisch refractometrische Untersuchung des *n*-Methyltetrahydropicolins 1755.
- Einhorn, Alfred. Dihydrobenzaldehydreaction 1638.
- Einhorn, Alfred und Fischer, L. Darstellung von Dihydroxytropidin 1606.
- Einhorn, Alfred und Friedländer, Albert. Nor-Rechts-Ecgonin 1642.
- Einhorn, Alfred und Glibody, A. W. Einwirkung von Chloral auf Messeler Pyridinbasen 1756.
- Einhorn, Alfred und Konek de Norwall, Fritz. Einwirkung von Brom auf das Dihydrobenzaldoxim 1413; über die Amide der Ecgonine 1640.
- Einhorn, Alfred und Willstädter, R. Hydrirte *p*-Tolylsäuren 1258; die Hexahydrosalicylsäure 1312.
- Einhorn, Alfred und Tahara, Yoshisumi. Constitution des Anhydroecgonins 1635.
- Eitner, P. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrile 995.
- Eitner, P. und Baldracco, G. Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf *p*-Tolunitril 1290.
- Eitner, P. und Wetz, H. Stickstoffhaltige Derivate der höheren Fettsäuren 927.
- Elbs, Karl. Elektrolytische Reductionsprocesse 196, 1079; Elektrizitätsquelle für chemische Laboratorien 268; Elektrolyse der Trichloressigsäure 687; Abkömmlinge des Diphenyltrichloräthans und ihre Umwandlung in Stilbene 1073; Nitrohydrochinon 1214.
- Eldridge, G. F. siehe Drown 405.

- Ellinger, Al. siehe Marckwald 1089.  
 Elmore, W. siehe Smith 337, 483.  
 Elsässer, E. siehe Gäss 1155.  
 Elsner, J. A. siehe Claus 286.  
 Elten, M. siehe Seubert 311, 312.  
 Elworthy, H. S. Methode und Apparat zur Oxydation von Indigoflüssigkeit 1332.  
 Embden, F. C. E. v. siehe Bettink 2076.  
 Embden, Heinrich. Alcaptonurie 1351.  
 Embrey, G. Milchprüfer von Lister-Babcock nebst einigen Vorschlägen zur Ausdehnung von dessen Anwendung 2193.  
 Emery, William Orren siehe Anschütz 687.  
 Emich, F. Das Zinn und sein Oxyd 405; zum mikrochemischen Nachweis des Schwefels 2061.  
 Emmens, Stephen H. Bildung des eisernen Hutes 406; über magnetische Oxyde 548; Nickelanalyse 2130.  
 Engel, B. Zusammenhang zwischen der Fällung der Chloride durch Salzsäure und der Gefrierpunktniedrigung 86.  
 Engelhardt. Ueber Hyänanchin 1580.  
 Engler, C. Bildung des Erdöls 616.  
 Engler, C. und Dengler, L. Condensation des Acetophenons durch Erhitzen für sich und mit Chlorzink 1443.  
 Engler, C. und Loew, Ed. Verhalten einiger organischer Säuren und Ester bei höherer Temperatur 1286.  
 Engler, C. und Singer, L. Nachweis von Paraffin und Schmieröl in dem Druckdestillate des Fischthrans 616.  
 Engler, C. und Steude, M. Verhalten der Trichloressigsäure bei hoher Temperatur 687.  
 Ephraim, Julius. Amidoderivate des Chinolins 1797; zur Kenntniss der Kyanidine 1902; Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lactone 1947.  
 Eppens, August siehe Koenigs 835.  
 Erdmann, Ernst. Darstellung von Benzidin 1165; Oxydationserscheinungen des reinen Aluminiums bei Berührung mit Quecksilber 524.  
 Erdmann, E. und H. Herstellung von p-Phenylendiaminmonosulfosäure 1159; Darstellung von Sulfonsulfosäurefarbstoffen der Malachitgrünreihe 1240.  
 Erdmann, Hugo. Neuere Entwicklung der pharmaceutischen Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der synthetisch gewonnenen Heilmittel 608; Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure und die Darstellung von Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff 631; Darstellung und Eigenschaften des Kaliumcyanats 960.  
 Erdmenger, L. Fortschritte in der Cementindustrie 530.  
 Erlenmeyer jun., E. Trennung des Zimmtsäuredibromides in optisch active Componenten 1305; Benzoylamidozimmsäure und deren Aethyl-ester 1309; Benzoylamidophenylpropionsäure (Benzylhippursäure) und ihre Spaltung in Phenylalanin und Benzoësäure 1309; Condensation der Hippursäure mit Phtalsäureanhydrid und mit Benzaldehyd 1352.  
 Ernst, O. Hahn für Vacuumexsiccatoren 244.  
 Ernst, B. Verbrennung von Kohle in Luft 393.  
 Errera, G. Ueber den Campholalkohol 921; Camphelamin und Camphelalkohol 922.  
 Erskine Murray, S. Elektrochemisches Aequivalent des Zinks 475.  
 Eschert, Paul und Freund, Martin. Einige Derivate des 1-Amino-2,2-dimethylbutans und sein Verhalten gegen salpetrige Säure 654.  
 Étard, A. Einwirkung von Chlorzink auf Chlorcampher; Beziehung zwischen Campher und Carvacrol 1534; Aldehyde der Terpene 1555; Darstellung von Acetylnicotin 1774; Darstellung von Benzoylnicotin 1775.  
 Evans, P. N. Condensationsproducte der  $\beta$ -Diketone mit Harnstoff, Guanidin und Thioharnstoff 970.  
 Evans, B. E. siehe Burls 998.  
 Ewald, C. A. Salzsäurebestimmung im Magensaft 2038.  
 Ewell, E. E. und Wiley, H. W. Producte der Cassava 2027.  
 Exner, Franz. Elektrochemische Untersuchungen 170.  
 Fabinyi, Rudolf. Ueber eigenthümliche Isomerieerscheinungen 1437.  
 Fabris siehe de Negri 2173; siehe Villavecchia 2185.  
 Fahlberg, C. Raffination von Rohsaccharin 1284.

- Fabron, W. Oxydation der fetten Öle 719; zur Kenntniss der Thrane und des Degras 721; Cholesteringehalt der Thrane 1235; Analyse der flüssigen Fette 2174; zur Hübl'schen Jodadditionsmethode 2178.
- Fairley, T. Bestimmung von Chlor in Wasser 2053.
- Fajans, A. Verwendbarkeit des Petroleums in der Gasanalyse 2050; Bestimmung der Salicylsäure in Gegenwart von Phenol und dessen Homologen 2240.
- Falkenstein, Kallivoda v. und Boehm, Arnold. Rauchloses Pulver „Cibalit“ 889.
- Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co. (Elberfeld). Verwendung von flüssiger, schwefeliger Säure zur Reinigung von Rohanthracen und Rohanthrachinon 1042; Darstellung von Dinitro-diphenylmethan und seiner Homologen 1085; Herstellung von Naphthalinpolysulfosäuren 1093; Darstellung basischer Disulfidverbindungen (Thiurete) aus Alkyldithiobiureten 1117; Sulfosäuren des Methylbenzyl-, Äthylbenzyl- und Dibenzylanilins 1132; Darstellung von Phenyl-naphtylamin-sulfosäuren 1146; Verseifung von Phenoläthern mittelst Aluminiumchlorid 1168; Darstellung der  $\alpha_1$ -Naphtylamin- und  $\alpha_1$ -Naphtol- $\alpha_3$ - $\alpha_4$ -disulfosäure und der entsprechenden Perisultonsulfosäure 1206; Darstellung von  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2$ - $\beta_3$ -disulfosäure 1207; Darstellung von 1,8-Dioxynaphtalin- $\alpha$ -monosulfosäure 1221; Darstellung einer Monosulfosäure des  $\alpha_1$ - $\beta_1$ -Naphtohydrochinons 1221; Darstellung der  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Dioxynaphtalin- $\beta_2$ - $\beta_3$ -disulfosäure aus der  $\alpha_1$ - $\alpha_4$ -Amidonaphtol- $\beta_2$ - $\beta_3$ -disulfosäure 1222; Darstellung von Sulfosäuren der Tetraalkyldiamidodiphenylmethane 1237; Darstellung von alkylsubstituierten, alkalischen Farbstoff-sulfosäuren der Triphenylmethanreihe 1251; Darstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe 1251; Darstellung von Sulfosäuren von Farbstoffen der Rosanilinreihe 1252; Herstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe durch Condensation von Tetraalkyldiamidobenzophenon mit Benzyl- $\alpha$ -naphtylamin 1252; Darstellung von Triphenyl- bzw. Diphenyl-naphtylmethanfarbstoffen 1252, 1253; Darstellung von violetten Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe 1253; Salicylsäureacetylamidophenylester 1320; Darstellung von Kresotinsäureacetylamidophenylestern 1329; Reinigung von Rohanthracen und Rohanthrachinon 1517; Darstellung hydroxyreicher Farbstoffe der Alizarinreihe 1519; Darstellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux 1519; Darstellung neuer Alizarinfarbstoffe 1519; Darstellung von Farbstoffen aus Alizarinbordeaux und seinen Analogen 1520; Darstellung von Farbstoffen aus der Classe der Alizarincyanine 1520; Darstellung von Oxydationsproducten des Alizarins und seiner Analogen, sowie von Schwefeläthern derselben 1520; Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe 1520; Darstellung von Sulfosäuren der stickstoffhaltigen Alizarinfarbstoffe 1521; Darstellung einer Sulfosäure der stickstoffhaltigen Farbstoffe aus Alizarinbordeaux-schwefelsäureäther 1521; Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe der Alizarinreihe 1521; Darstellung beizenfärbender Farbstoffe aus Anthradichinonen und Phenolen 1521; Darstellung von wasserlöslichen Nitroxy-anthrachinonfarbstoffen 1522.
- Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brünig in Höchst. Darstellung von  $\beta$ -Amidocrotonsäureanilid und  $\beta$ -Methylamidocrotonsäureanilid 1112; Darstellung von Amidoditolyamin 1161; Darstellung von Amidophenoläthern 1183; Darstellung eines Naphtoltrisulfosäuremonamids aus Naphtalintrisulfosäure 1204; Darstellung des Amids der Eugenolessigsäure 1221; Darstellung einer neuen Dioxynaphtalindisulfosäure 1222; Darstellung von Diäthoxydiamidodiphenylmethan 1239; Darstellung eines Säurefarbstoffs der Malachitgrünreihe 1240; Darstellung grüner und blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe 1240; Darstellung von m-Cyantetramethyldiamidodiphenylcarbinol 1241; Darstellung blauer Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe 1241; Darstellung von Parafuchsin und dessen Homologen 1243; Darstellung von Triphenyl-p-rosanilin 1250; Darstellung von Jod-oxobenzoesäure 1271, 1272; Darstel-

- lung von Thiosalicylsäure und o-Sulfobenzoessäure 1327; Darstellung rother Farbstoffe von saurem Charakter aus der Gruppe des m-Amidophenolphthaleins 1383; Darstellung von Tetrabromdihydro-m-oxy-benzaldehyd 1413; Darstellung von m-Amidobenzaldehyd in wässriger saurer Lösung 1415; Darstellung von Aethern der m-Oxy-p-dialkylamido-benzophenone 1459; Darstellung eines blauen Farbstoffs durch Condensation von  $\beta$ -Amidoalizarin mit Formaldehyd 1518; Darstellung von Alizarinchinolin 1518; Darstellung der  $\alpha$ -Chinolinverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins 1518; Darstellung von  $\alpha$ -Nitroalizarin 1522; Darstellung von gelben bis rothbraunen Wollfarbstoffen aus Anthrachrysen und von braunen Säurefarbstoffen aus Anthrachrysendisulfosäure 1523; Darstellung von Tropin 1605; Darstellung von 1-Phenyl-2-methyl-5-pyrazolon 1698; Darstellung eines chlorhaltigen Antipyrinabkömmlings 1700; Darstellung von Amidantipyrin und Acetamidoantipyrin 1700; Darstellung von Oxäthylmethylphenylpyrazolon 1700; Darstellung von p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon 1701; Darstellung von Dihydro-p-äthoxyantipyrin 1701; Darstellung von p-Aethoxyantipyrin 1701; Darstellung von 1-p-Aethoxyphenyl-3-methyl-5-pyrazolon 1701; Darstellung von Dihydrodimethylphenylpyrazolon 1702; Darstellung von Camphopyrazolon 1702; Darstellung von Phenylindoxazen 1721; Darstellung von Isochinolin 1831.
- Farchy, J. M. und Tafel, Julius. Ueber isomere Diamidobernsteinsäuren 947.
- Farmer, Howard. Katalytische Wirkung fein vertheilten Silbers 132.
- Fassbender, H. P. Destillationsapparate, Dampfmaschinen und Dampfverbrauch der Ammoniaksodafabrikation 443.
- Fauvet, Charles siehe Freund 1659.
- Favrel, G. Mafsanalytische Bestimmung der Pyrophosphorsäure und der Alkaliphosphate 2089; mafsanalytische Bestimmung von Alkalien in Alkaliarseniten 2093.
- Fayollat, J. Ueber die Methylnartrate und Aethyltartrate der Alkalien 791; siehe Trillat 931.
- Feist, Franz. Abbau des Cumalinringes 772.
- Fellrath, Ernst siehe Beckmann 1421.
- Fenton, H. J. H. Oxydation der Weinsäure in Gegenwart von Eisen 792.
- Ferlsch, F. C. siehe Jacobson 1925.
- Fernau, Albert. Ueber Isocarbostyrl 1839.
- Ferratini, Adolfo. Umwandlung von Indol in Chinolin 1778; Verhalten des Jodmethylats von Methyltetrahydroisochinolin 1829; siehe Garelli 89.
- Ferreira da Silva, A. J. Ueber eine neue Reaction des Eserins und einen grünen Farbstoff aus diesem Alkaloid 1648.
- Ferrier, C. Bestimmung von Sulfiden, Hyposulfiten und Sulfiten im Glycerin 2160.
- Féry. Refractometer 274.
- Fessenden, R. A. Wesen und Gesetze der Cohäsion 107.
- Field, Eleanor. Einwirkung von Alkalichlorid auf Bleihaloide und Wismuthhaloide 484.
- Fileti, M. Oxydation und Derivate der Eruksäure 708; Oxybehensäure 726.
- Fileti, M. und Baldracco, G. Ueber Homoterephtalsäure 1356.
- Fileti, M. und Ponzio, G. Oxydation und Constitution der Eruksäure 708.
- Finger, H. Abkömmlinge des o-Amidobenzamids 1279.
- Finkenbeiner, H. siehe Liebermann 1304.
- Fiquet, E. Condensation aromatischer Aldehyde mit Cyanessigsäure 1300.
- Fireman, P. siehe Bischler 1736.
- Fischer, B. und Grützner, B. Die homologen Phenole 1193; Darstellung von basischem Wismuthsalicylat 1313.
- Fischer, Emil. Adonit, ein neuer Pentit 663; über den Amidoacetaldehyd (Aethanalamin) 817; Glucoside der Alkohole 862; Alkylderivate des Benzoin 1462; eine neue Bildungsweise des Isochinolins 1830.
- Fischer, Emil und Jennings, Walter. Constitution des Hydrocyanrosanilins und des Fuchsin 1243.

- Fischer, Emil und Liebermann, C. Ueber Chinovose und Chinovit 865.
- Fischer, Ferd. Brennwerthbestimmungen 125; Brennstoffuntersuchung 125.
- Fischer, Isidor siehe Winkler 2220.
- Fischer, Otto. Zur Kenntniss der Orthodiamine 1147, 1893.
- Fischer, Otto und Albert, Robert. p-Amidotriphenylmethan 1145.
- Fischer, O. und Franck, E. Ammoniumverbindungen von Azinen 1898.
- Fischer, Otto und Hepp, Eduard. Einwirkung von Alkalien auf p-Nitrotoluol resp. p-Nitrotoluolsulfosäure 1083; über Fluoresceinamid 1381; Constitution der Mauveine 1597; Notiz über Naphtylroth und Magdalaroth 1899; Beziehungen der Safranine und Induline 1899.
- Fischer, O. und Junk, A. Zur Kenntniss der Naphtazine 1896.
- Fischer, O. und Schütte, H. Ueber Synthesen der Acridinreihe und über 2,7-Phenylamidonaphtol 1814.
- Fischer, O. und Trost, J. Oxydation von Anilinbasen mit Natrium-superoxyd 1096.
- Fischer, W. siehe Jacobsen 1925.
- Fittig, Rudolph. Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren 694; Bemerkungen zu der Abhandlung von Joh. Wislicenus: „Ueber die Bromadditionsproducte der Angelicasäure und Tiglinsäure“ 699; Constitution der ungesättigten Säuren, welche durch Kochen mit Natronlauge aus den  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren entstehen 704; Aconsäuren, neue Isomere der Ita-, Citra- und Mesaconsäuren 760.
- Fitzgerald, D. G. Elektrolyse von Alkalichloriden 444.
- Flawitzky, Flawian. Theorie der chemischen Formen 18; Classification der Haloidsalze nach der Theorie der chemischen Formen 298.
- Fleck, H. Ueber Magnesiumalkyle 1013.
- Fleischhauer, H. Condensation von Estern und Nitrilen mittelst Natriumäthylats 956.
- Fleissner, F. siehe Lippmann 1622, 1631, 1632.
- Fleurent, E. Verbindungen von Kupfercyanür mit Alkalicyaniden 1000; Constitution der Eiweißkörper der Pflanzen 2024.
- Fleury, G. Gerbsäurebestimmung 2241.
- Flint, E. R. und Tollens, B. Notizen über Oxycellulose und über Bornesit 887; Bestimmung der Pentosane und Pentosen in den Vegetabilien durch Destillation mit Salzsäure 2221.
- Flückiger, F. A. Eigenthümliches Verhalten des Chloroforms 628.
- Fock, A. Krystallform des Aethylen-diäthyläthylendiaminbromids 924; krystallographische Untersuchung einiger Salze des 2,5-Dimethylpiperazins 924; Krystallform des Dimethylpyrazin-Platinchlorids 925.
- Foerster, F. Zur weiteren Kenntniss des chemischen Verhaltens des Glases 468.
- Foerster, M. Gewinnung von Blei 480.
- Fokyn, S. Oxydation der Diallyloxalsäure mit Kaliumpermanganat 726.
- De Forcrand. Zusammensetzung und Constitution der Phenolate der wasserhaltigen Alkoholate 1172; Phenolate der Alkalien 1172.
- Ford, Allen P. Bestimmung von Kieselsäure 2105.
- Forret, J. A. Trichter zum Waschen oxydirbarer Niederschläge 250.
- Forster, M. O. siehe Meldola 1143; siehe Tilden 1556.
- Forster, W. siehe Krafft 1203.
- Fortmann, G. Darstellung der Methyl-o-amidobenzoësäure 1280.
- Fortner, Paul. Derivate des Isochinolins 1834.
- Foulis, W. Darstellung von Cyaniden aus Leucht- und Heizgas 997.
- Foullon, H. v. Calciumchromate 569.
- Fournier, H. Phenylallylcarbinol 1235; siehe Bain 865.
- Fowler, G. J. Ueber Eisennitrid 550.
- Fox, Frederick. Condensation des o-Chlorbenzotrichlorids durch Metalle 1052.
- Fraenkel, C. Neues Verfahren der Milchsterilisirung 1995.
- Fränkel, A. Analyse von Zinnsalz und Zinkstaub 2106.
- Fränkel, J. siehe Stern 855.
- Fränkel, S. Bestimmung des Glycogens in Leber und Muskeln 899.
- Francesconi, L. Santonsäure und ihre Derivate 1370.
- Franchimont, A. P. N. Pentacetate der Glucose 867; siehe Bruyn, Loby de 867.



- Franchimont, P. N. und Erp, H. van. Dinitroalkylsäuren von Frankland 643.
- Franch, E. siehe Fischer 1898.
- François. Titrirung der Jodoform-gaze 2159.
- Frank, Ernst.  $\beta$ -Phenyl-o-naphtylendiamin 1147.
- Frank, Julian. Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen 2101.
- Frankel, Lee K. Gelatinöses Silbercyanid 501; Nachweis von Blei im Harn 2140, 2208.
- Frankforter, G. B. siehe Freund 1411, 1412.
- Frankfurt, S. siehe Schulze 932.
- Frankland, Percy F. Chemie und Bacteriologie der industriellen Gährungsprocesse 2001.
- Frankland, P. F. und Appleyard, J. B. Salze der activen und inactiven Glycerinsäure 742.
- Frankland, P. und MacGregor, J. Die normalen Butyl-, Heptyl- und Octylester der activen Glycerinsäure 42, 742; Gewinnung von kohlensäure durch Gährung inactiver Milchsäure 2011.
- Frasch, Fr. P. Sulfosäuren aus Petroleum 618.
- Fraser, Th. R. und Tillie, J. Glucosid im Pfeilgift 1570.
- Freer, Paul C. Einwirkung von Natrium auf Aceton 826; Reactionen des Acetessigesters und des Salicylsäureäthylesters 1314.
- Freer, Paul C. und Higley, Geo. O. Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure 342.
- Frehse, Fr. und Neumann, J. Conservirung der Milchproben, welche zur Fettbestimmung dienen 2188.
- Freudenberg, H. Bedeutung der elektromotorischen Kraft für elektrolitische Metalltrennungen 176.
- Freund, E. Nachweis und Bestimmung von Kohlenhydraten und reducirenden Substanzen im Blute 900; Bestimmung von einfach-saurem neben zweifach-saurem Phosphat im Harn 2208.
- Freund, E. und Toepfer, G. Bestimmung der Chloride im Harn 2208.
- Freund, Martin siehe Eschert 654.
- Freund, Martin und Fauvet, Charles. Zur Kenntniss des Geißospermins 1659.
- Freund, M. und Frankforter, G. B. Ueber das Narcein 1411; Herstellung von Narcein und Aponarcein aus Handelsnarcein 1412.
- Freund, Martin und Haase, Hermann. Ueber p-Nitrophenylmethoxybiazolon und einige seiner Umsetzungsproducte 1722.
- Freund, M. und Josephi, W. Ueber die in der Wurzel von *Corydalis cava* enthaltenen Alkaloide 1646.
- Freund, Martin und König, Eugen. Ueber das  $\beta$ -Phenylpropylamin 1137; Einwirkung von Isocyanphenylchlorid auf Derivate des Phenylhydrazins 1723.
- Freund, Martin und Lutze, F. Zur Kenntniss des Hydrastins 1409.
- Freund, M. und Rosenstein, W. Beitrag zur Kenntniss des Cinchons 1630.
- Freund, Martin und Wischewiansky, S. Derivate des Triazols 1734; Einwirkung von Thionyl-, Phthalyl- und Succinylchlorid auf Derivate des Phenylhydrazins 1957.
- Freundler, P. Drehungsvermögen der Weinsäureester 64; Einfluss organischer Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen 64; Einfluss organischer Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen der Weinsäureester 65.
- Freyer, Franz und Meyer, Victor. Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische 231.
- Fribourg. Flüssiges Chlor 298.
- Friedel, C. Ueber Stereochemie 46; Polymerie und Polymorphie 115; Darstellung von Diamant 381; Meteorit von Cañon Diablo 383; Ueber den Metaldehyd 816.
- Friedel und Combes, A. Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Camphersäureanhydrid 766.
- Friedheim, Carl. Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren 576; zur Geschichte der condensirten anorganischen Säuren 579; massanalytische Bestimmung des freien Chlors 3052.
- Friedlaender, Albert siehe Einhorn 1642.
- Friedlaender, P. Reaction des Phenolphthaleins 1378.
- Friedlaender, P. und Stange, A. Ueber Phthaleinoxime 1379.
- Friedländer, L. Beurtheilung von Pepsinen 2256; Pepsin 2256.
- Friedrich, H. Bleitetrachlorid 487.

- Friedrichs siehe Greiner 243, 246.  
 Friswell, R. J. Methode zur Reinigung von Toluol, Benzol etc. 1024.  
 Fritsch, Paul. Chlorirung des Acetons 828; Darstellung von Monochloraceton 828; Acetylphenylharnstoff 1112; Herstellung von Acetosalicylsäureester 1319; Synthesen in der Isocumarin- und Isochinolinreihe 1831.  
 Fritsch, M. siehe Buchner 1684, 1687.  
 Fritsche, E. siehe Möhlau 1818.  
 Froehlich. Jodverbindungen der Phenole, der Oxy-carbonsäuren und der Pyrrole 1176.  
 Fromm, Emil. Ueber Phenylthiobiuret 1114.  
 Frosch, H. A. Farbstoff aus Petroleum 619.  
 Fryer siehe Kohn 133.  
 Fuchs, O. siehe Zincke 843, 846.  
 Funk, Robert. Darstellung von  $\delta$ -Valerolacton 724; Synthese des  $\beta$ -Methylpiperidins ( $\beta$ -Pipicolin) und eine Darstellung von  $\delta$ -Valerolacton 1750.  
 Funke, Fr. siehe Hinsberg 1157.  
 Gabriel, S. Ueber die Mineralstoffe der Knochen und Zähne 355.  
 Gabriel, S. und Neumann, Albert. Umlagerung von Phthalidderivaten in Abkömmlinge des  $\alpha, \gamma$ -Diketohydrindens 1476; über Derivate des Phthalazins und Isocindols 1836.  
 Gabriel, S. und Pinkus, Georg. Zur Kenntniss der Amidoketone 952; über das Phthalazin 1839.  
 Gärtner, Carl. Das Pentamethylen und sein Dibromür 623; Pentamethencarbonsäuren 702.  
 Gäss, F. und Elsässer, E. Condensationsproducte des m-Phenyldiamins mit  $\beta$ -Naphthol 1159.  
 Gal, Jules. Neue Modification von Schwefel 309.  
 Gallenkamp, W. Schwefelwasserstoffapparat 245.  
 Gallois siehe Dupont 873.  
 Gane, E. H. Ueber Piperazin und Phenocoll 927.  
 Gantter, F. Gasvolumeter 2050; Brauchbarkeit der Fluoresceinreaction zum Nachweis von Saccharin im Bier 2167; Bestimmung der Jodzahl in Fetten und Oelen 2177; Jodadditionsmethode 2178; Nachweis von Baumwollsaamenöl in Schweinefett und Olivenöl 2181; Unterscheidung der Naturbutter von Margarine 2203; Werthbestimmung des Leimleders 2257.  
 Garbutt, Llewelyn. Bürette für schnelle Titirung 2046.  
 Garcia, S. A. Ptomaine, welche bei der Fäulniss von Pferdefleisch und Pancreas entstehen 1652.  
 Gardner, J. A. siehe Marsh 1557.  
 Garelli, Felice. Kryoskopisches Verhalten der Substanzen von ähnlicher Constitution wie das Lösungsmittel 90; über ein vom Dihydrocollidindicarbonsäureäther sich ableitendes Keton 1439.  
 Garelli, Felice und Carcano, Luigi. Anwendung der kryoskopischen Methode auf die Analyse der Butter 2200.  
 Garelli, Felice und Ferratini, Adolfo. Phenanthren als kryoskopisches Lösungsmittel 89.  
 Garnier, L. Trennung des Arsens und Antimons 2093.  
 Garnier, M. Toxicologische Untersuchung der Metalle 2051.  
 Garnier, S. Einwirkung der Elektrizität auf die Kohlung des Eisens durch Cementation 542.  
 Garnier und Voirin. Ueber Alcaptonharn 1350.  
 Garrison, F. Lynwood. Darstellung von Mangan und kohlenfreien Manganlegirungen 534.  
 Garrod, A. E. Entdeckung von Hämatoporphyrin im Harn 2216.  
 Garzino, Luigi. Regulator für Destillationen unter vermindertem Druck 265; über das Triphenylpiperazin 1891.  
 Gascard, A. Ueber den Myricylalkohol 656.  
 Gasselin. Ueber eine Verbindung von Aceton mit Fluorbor 514; über die Einwirkung von Borfluorid auf Aethylalkohol 515.  
 Gattermann, L. Elektrolytische Reduction aromatischer Nitrokörper 195.  
 Gattermann, L. und Koppert, C. Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols zu p-Amidophenol 195, 1080.  
 Gattermann, L. und Lockhart, A. E. Ueber Thionaphten 1677.  
 Gautier, Armand. Neue oder seltene Mineralphosphate und Entstehung

- der natürlichen Phosphate 350; Bildung der natürlichen Aluminium- und Eisenphosphate 353; siehe Guye 45.
- Gawrylow, S. siehe Schuchow 264.
- Gay. Gehaltsbestimmung und Darstellung von Jodoformgaze 2157.
- Gebek, L. Ueber Fettextraktionen 2174.
- Geigy, J. R. und Co. Darstellung zweier p-Amidophenoldisulfosäuren 1197; Darstellung blauer schwefelhaltiger Farbstoffe aus Tetraalkyldiamidodiphenylmethanen 1237; Darstellung blauer Triphenylmethanfarbstoffe aus der Disulfosäure des Tetramethyldiamidodiphenylmethans 1254.
- Geissler. Prüfung des Natrium phosphoricum auf kohlensaures Natrium 2090.
- Gensz, A. Ueber die Cathartinsäure der Senna 1584.
- Genvresse, P. Brenztraubensäure-ester und sein Condensationsproduct unter der Einwirkung von Salzsäure 729; Synthesen mittelst Aluminiumchlorid 1022; einige von Benzol abgeleitete Kohlenwasserstoffe 1028; Sulfone des Benzylalkohols und der Benzoësäure 1234.
- Gerber, M. Concentration der Schwefelsäure 314.
- Geroock, J. E. Selenhaltige Salzsäure 308; siehe Schneegans 2238.
- Gerrard. Verbesserte Fehling'sche Lösung 2222.
- Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Darstellung der o-Toluolsulfosäure und deren Alkalisalze 1090; Darstellung der Bisulfitverbindungen des Methyl-p-amidophenols und Methyl-p-amido-o-kresols 1183; Darstellung der Bisulfitverbindungen von Methylenamido-phenolen 1183; Herstellung von Condensationsproducten aus p-Amidophenoläthern und aromatischen Oxaldehyden 1184; Darstellung benzylierter Diamidodiphenylmethanbasen 1239; Darstellung einer  $\beta$ -Amidooxynaphtoësulfosäure 1344; Darstellung einer Dioxynaphtoëmonosulfosäure bzw. deren Salze 1359; Darstellung von zwei isomeren Dioxynaphtoë-säuren aus der  $\beta$ -Oxynaphtoësäure vom Schmelzp. 216° 1359.
- Gfeller, E. siehe Graebe 1514.
- Ghira, A. Molekularvolumen einiger Borverbindungen 28; kryoskopisches Verhalten einiger Acetate schwacher Basen 88; Darstellung von Triäthylblei 1015.
- Gibbs, William T. und Franchot, P. Darstellung von Alkali- und Erdalkalichloraten 450.
- Gibertini, D. und Piccinini, A. Natürliche, brennbare Gase von Torre und Salsomaggiore 618.
- Gibson, Howard B. Stickstoffentbindung bei der Fäulnis 2020.
- Gibson, John. Darstellung des Berylliums 474.
- Gigli, T. Reactionen des Wasserstoffsuperoxyds 295; Zersetzung der Oxalsäurelösungen 749.
- Gilbert, C. Gehaltsgarantie im Chilisalpeter 2075.
- Gilbert, H. Künstliche Hervorrufung von Benzinbränden 621; Bestimmung der Borsäure und Analyse des Boronatrocalcits und Pandermite 2096.
- Gilbody, A. W. siehe Einhorn 1756.
- Gilchrist, Peter S. Darstellung von Schwefelsäure 312.
- Gill, Augustus Hermann. Condensation des o-Chlorbenzalchlorids durch Metalle 1053.
- Gilson, Eugène. Krystallisation der Cellulose 881.
- Gintl, W. H. Ueber Urson 1585.
- Giorgis, G. Bestimmung des Chroms in den Producten der Eisenindustrie 2126.
- Giustiniani, E. Verbindungen der Aepfelsäure und Fumarsäure mit den aromatischen Aminen 1128; Weinsäure- und Citronensäurederivate des Benzylamins 1130.
- Gladky, P. Ueber den Sauerstoff als zufällige Ursache der schlechten Qualität von Schmiedeeisen 544; Analytische Bestimmung des Sauerstoffs in Eisensorten 2058.
- Gladstone, J. H. Bestimmungen der Molekularrefraction und Dispersion 42; Reactionen der Rhodanide mit Ferrisalzen 961.
- Gläser, M. und Kalmann, W. Neue Jodquelle 307.
- Glatzel, Emanuel. Normale Sulfophosphate 368.
- Glendinning, T. A. Salze der Brauerewässer 292.
- Glinzer. Härtungsmethoden von Bausteinen 533.

- Glücksmann, C. Quantitative Bestimmung der Phosphorsäure 2089.
- Gmelin, B. Zur Kenntniss des Leucins 945.
- Godlewski. Zur Kenntniss der Nitrication 327.
- Goedicke, R. v. Verbindungen der Pikrinsäure mit Phenolen und Ketonen 1177.
- Göhlich, Wilhelm siehe Schmidt 1655.
- Göhring, C.F. Elektrische Erregung des Benzins und die Verhütung dadurch entstandener Brände 621.
- Göpel, F. Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Wasser 523.
- Görtz, A. Spectrophotometrische Affinitätsbestimmungen 160.
- Göttig. Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs 2098.
- Goldschmidt, Heinrich. Zur Kenntniss des Carvols 1192.
- Goldschmidt, Heinrich und Riet-schoten, W. H. van. Ueber die isomeren o-Nitrobenzaldoxime 1416; Verhalten aromatischer Aldoxime gegen Isocyanate 1427.
- Goldschmidt, Heinrich und Syn-gros, Kyriakos L. Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallcarbonaten 336.
- Goldschmidt, V. Löthrohrbeschläge auf Glas 2044.
- Goldschmiedt, G. und Hemmel-meyer, F. v. Ueber das Scoparin 1584.
- Gooch, F. A. und Browning, P. E. Bestimmung von Jod in Halogen-salzen durch Einwirkung von Arsen-säure 2055.
- Gooch, F. A. und Grüner, H. W. Jodometrische Bestimmung von Nitraten 2074.
- Gooch, F. A. und Phinney, J. J. Quantitative Bestimmung von Rubidium auf spectralanalytischem Wege 158.
- Gooch, F. A. und Smith, O. G. Bestimmung von Chloraten 2054.
- Goppelsroeder. Hydrogenation des Indigotins 1331.
- Gorgen, A. Ueber natürliche Mangan-oxide 538.
- Gorin, Constantin. Das Prodigiosus-Labferment 2008; Anmerkung über die Cholerarothreaction 2017.
- Gosio, B. Bacteriologische und chemische Untersuchungen über Veränderungen des Mais. Beitrag zur Aetiologie der Pellagra 2020.
- Gottstein, A. Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds durch die Zellen 296.
- Goyder, G. A. Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffapparat 246.
- Grabau's Aluminiumwerke. Herstellung von eisenfreiem Fluoraluminium 525.
- Grabowski, C. v. Wiedergewinnung reiner Schwefelsäure aus Sulfatlaugen 313.
- Graebe, C. Absorptionsspectrum von Lösungen von Azofarbstoffen 157; Farbe des Acenaphtylen 1042; Darstellung der o-Chlor- und o-Brombenzoesäure 1268.
- Graebe, C. und Bossel, F. Oxydation der Naphtalsäure 1359.
- Graebe, C. und Gfeller, E. Sauerstoffhaltige Derivate des Acenaphtens 1514.
- Graebe, C. und Lagodzinski, K. Ueber Acridon 1815.
- Graebe, C. und Philips, A. Oxyderivate des Anthrachinolinchinons 1810.
- Graebe, C. und Wander, C. A. Ueber das Phenanthridon 1821.
- Graff, W. Nachweis von fremden Fetten im Wollfett 2186.
- Graffenberger. Vergleichende Milchsäurebestimmungen nach den Methoden von Soxhlet, Schmidt etc. 2194.
- Graftian siehe Petermann 324.
- Grandmougin, E. siehe Michel 328, 1186.
- Grandval, A. siehe Lajoux 1313.
- Grandval, Alex. und Lajoux, Henri. Bestimmung der Alkaloide mittelst Quecksilberjodid-Kaliumjodid 2246; Bestimmung des Caffeins in den Gewächsen 2248, 2249.
- Graney, Th. Elektrolytischer Zersetzungsapparat 192.
- Granger, A. Cuprophosphid 495.
- Grassi-Oristaldi, G. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Santonin 1367; Fumaroide und maleinoide Structur einiger Derivate des Santonins 1368; Oxydationsproducte der Santononsäuren 1370; über Santonon 1374, 1375.
- Grau, P. siehe Claus 1788.
- Green, Arthur G. Constitution von Barsilowsky's Base 1508; Untersuchung von Kohlentheerfarbstoffen 2255.

- Green, J. R. Ueber vegetabilische Fermente 1993; über den Werth der Kupfersalze als Desinfectionsmittel 1994.
- Greene, W. H. und Wahl, W. H. Darstellung von Mangan und Manganlegierungen 533; über Darstellung von Legierungen 545.
- Greenwood, J. Darstellung von Chlor und Natriumamalgam 446.
- Greff, Herm. Druckballon für den Soxhlet'schen Fettbestimmungsapparat 2173; Hilfsapparate für die Fettbestimmungen nach der Thörner'schen Methode 2175.
- Gréhaut, N. Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft 2102.
- Greiner und Friedrichs. Wasserstrahlpumpen 243; Gasentwicklungsapparate 243, 246.
- Grenier, U. siehe Roubertie 446.
- Grépaux. Photographiren in den Naturfarben 140.
- Gribojedoff, S. Bestimmungen von Diffusionscoefficienten aus Versuchen über die Verdampfung von Flüssigkeiten 58.
- Griessmayer, V. Verflüchtigung des Dextrinbegriffes 894.
- Griffiths, A. B. Ptomain aus Harn bei Ekzem 1651; Einwirkung von Izal auf die Ptomaine 1651; über das  $\delta$ -Achräglobin 1981; bacteriologische Prüfung von Wasser 2060.
- Griffiths, A. B. und Ladell, R. S. Ptomain aus dem Harn bei der Grippe 1652.
- Griggi, G. Nachweis von Wasserstoffhyperoxyd 2061; Erkennung des Eisens im Kupfersulfat des Handels 2136; Rosanilinchlorhydrat als Reagens zur Erkennung von Mineralsäuren in Essig 2171.
- Grimaldi, Siro. Salze des Phenylhydrazins und des  $\alpha$ -Methylphenylhydrazins 1941.
- Grimaux, E. Ueber das Estragonöl, seine Ueberführung in Anethol 1194.
- Grindley, H. S. und Jackson, C. Loring. Derivate des Chloranils 1505; siehe Jackson 1506, 1508.
- Griner, G. Synthese des Erythrits 660; neue Synthese des Erythrits und Synthese eines isomeren Erythrits 661.
- Groendahl, V. und Landin, J. Darstellung von Ammoniumnitrat 331.
- Groenke, Robert. Zwei neue Heptylsäuren: Methylisobutyleessigsäure und Aethylisopropyleessigsäure 691.
- Grossmann, Oscar v. Oxydationsproducte der Behenolsäure 710.
- Grossmann, August siehe Wislicenus 738.
- Gruber, M. Löslichkeit der Kresole in Wasser und über die Verwendung ihrer wässrigen Lösungen zur Desinfection 1185.
- Grüner, H. W. siehe Gooch 2074.
- Gruener, Hippolyte. Jodometrische Bestimmung der Nitrate 2074.
- Grützner, B. Ueber einen krystallisirten Bestandtheil der Früchte von *Picramnia Cambogia* 717; siehe Fischer 1193, 1313; siehe Poleck 546, 583.
- Gruyter, P. de siehe Bamberger 1726, 1727.
- Guareschi, J. Cyanacetylamine und neue Oxamsäuren 976; Synthesen von Pyridinverbindungen 1744; Methode zur Synthese hydrirter Pyridinverbindungen 1746, 1747; Synthese von Hydrochinolinverbindungen 1805.
- Gucci, Pietro. Derivate der Phenylendiamine 1155; Spaltung der Phthalide durch kaustische Alkalien 1354; siehe Cannizzaro 1369.
- Gümbel, Heinrich. Nitrite o-Jod- und o-Jodosobenzoësäure 1274.
- Günther, H. siehe Zincke 1454.
- Guerbet. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Camphersäure 764.
- Guérin, G. Prüfung von eiweißhaltigem Harn mittelst Chromsäure 2218; Nachweis des Harnalbumins mit Hilfe der Chromsäure 2255.
- Guglielmo, G. Abänderung des Raoult'schen Gesetzes der Dampfspannungen über Lösungen 69.
- Guignard, Léon. Localisation der wirksamen Stoffe bei den Resedaceen 2022; Localisation der wirksamen Stoffe bei den Limnantheen 2022.
- Guillaumie, Ch. Ed. Aenderung des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers mit der Temperatur 180.
- Guillaume-Gentil, B. Nachweis des Traubenzuckers im Harn 2209.
- Guillot. Schnelle Bestimmung des Caffeins 2247.
- Gulewitsch, Wl. Verarbeitung von Osmiumrückständen 592; Gewinnung des Glycogens aus der Leber 897.
- Gumlich. Aufnahme der Nucleine im thierischen Organismus 2033.

- Guntz, M. Darstellung von Lithium 453.
- Guntz und Särnström. Die Wirkung des Kohlenoxyds auf fein vertheiltes Eisen und Mangan 394, 547.
- Guthzeit, M. Einwirkung von Ammoniak auf den (6)-Aethoxyl- $\alpha$ -pyronoder (6)-Aethoxycumalin-(3,5)-dicarbonsäureäthyläther unter Ausschluss von Wasser 1741.
- Guye, Ph. A. Drehungsvermögen der Glieder homologer Reihen 44; substituirte Aepfelsäuren 771.
- Guye, Ph. A. und Chavanne, L. Drehungsvermögen der Ester der Valerian- und der Glycerolsäure 45.
- Guye, Ph. A. und Gautier. Superposition der Drehungsvermögen mehrerer in demselben Molekül enthaltenen asymmetrischer Kohlenstoffatome 45.
- Guyot, A. siehe Haller 1377, 1923.
- Györy, Stefan. Volumetrische Methode zur Gehaltsbestimmung der Fowler'schen Lösung und des Brechweinsteins 2093.
- Gysae, G. Derivate des Diphenylmaleinsäureanhydrids 1361.
- Haarmann und Reimer. Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Cymidin aus Oximen von Campherarten der Formel  $C_{10}H_{16}O$  1138; Darstellung von Monocarbonsäuren der Formel  $C_8H_{14}O_2$  1541.
- Haas, Joh. siehe Lellmann 1133.
- Haase, E. Bestimmung von Schmelzpunkten 98.
- Haase, Hermann siehe Freund 1722.
- Haberda, Albin und Wachholz, Leo. Diffusion der Gifte in menschlichen Leichen 2041.
- Hadfield, R. A. Legirungen von Eisen und Chrom 546, 564.
- Hädrich, H. Drehungsvermögen und elektrolytische Dissoziation 63.
- Haegeler. Thionylchlorid gegen Amidophenole und Amidobenzoätsäuren 1104.
- Hägele, E. Berichtigung 1177.
- Hänlein, F. H. Bakterien auf unseren Gerberinden und ihre Bedeutung 1598.
- Hänsel, H. Terpenfreie ätherische Öle 1559.
- Häpke, L. Ursachen der Selbstentzündung 232.
- Häussermann, C. Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols 194, 1079; Herstellung von Chlor und Natronhydrat auf elektrischem Wege 443; Herstellung von Dichromat aus neutralem Chromat auf elektrolytischem Wege 567; Technologie der Alkalichromate 567; kalte Verseifung der Fette 718.
- Häussermann, C. und Martz, Ed. Darstellung der drei Dinitroterephthalsäuren und Derivate derselben 1355.
- Hagemann, O. Th. I. Extractionsapparat für organisch-chemische Zwecke 263; Einwirkung von Methylenjodid auf Natriacetessigäther 734.
- Hagen, J. v. d. und Woltering, P. Nachweis von Phosphor bei Vergiftung 2076.
- Hager, H. Dulcin, ein neuer Süßstoff 1180.
- Hailer, Rich. siehe Lellmann 1162.
- Hairs, E. Temperaturerhöhung beim Vermischen von Butter und Margarine mit Schwefelsäure 2203; Nachweis von Saccharin in Gegenwart von Salicylsäure 2238.
- Halenke und Möslinger. Abscheidung von Thonerde und Eisen aus den damit verunreinigten Laugen 791.
- Hall, John, A. Nitroderivate des Phenolphthaleins 1382.
- Haller, A. Verhalten der Camphersäure gegen Phenylisocyanat 764.
- Haller, A. und Brancovici, E. Ueber die Benzolazocyanessigester und ihre Analogen 1934.
- Haller, A. und Guyot, A. Derivate des Phenolphthaleins und des Fluoresceins 1377; über die Benzoate und m-Nitrobenzoate des Diazoamidobenzols und Diazoamidotoluols 1923.
- Halliburton, W. D. Eiweißkörper der Nieren- und Leberzellen 2034.
- Hallopeau, L. A. Analyse des Magensaftes 2036.
- Hallwachs, W. siehe Kohlrausch.
- Hallwell, P. E. Neuerungen in der Fabrikation der Mineralsäuren, der Soda und des Chlorkalkes 443.
- Hamburger, H. J. Einfluss von Säure und Alkali auf defibrinirtes Blut 1979; Einfluss von Säure und Alkali auf die Permeabilität der lebenden Blutkörperchen 2035.
- Hampe, W. Verhalten des geschmolzenen Kupfers gegen Grubengas 490;

- über das Verhalten von Silber gegen Halbschwefelsilber 502.
- Hanausek, Ed. Selbstentzündung der Seide 233; über erschöpften und gebrauchten Thee und seine Erkennung 2265.
- Hannay, S. B. Metallurgie des Bleis 480.
- Hannay, J. B. und Leighton, A. E. Vermeintliche Verseifung von Leinöl durch Bleiweiß 720.
- Hanriot, M. und Richet, Ch. Ueber Chloralose 866; physiologische Wirkungen der Chloralose 866.
- Hantzsch, A. Chlorhydrate stereoisomerer Aldoxime 607; Substanzen mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff 1267; Stereoisomerie bei asymmetrischen Hydrazonen 1961.
- Hantzsch, A. und Miolati, A. Bildung innerer Anhydride aus Ketoximsäuren 1334; Einfluß der alkoholischen Radicale auf die Beständigkeit einiger innerer Anhydride von Oximidosäuren 1336.
- Happ, C. Bacteriologische und chemische Untersuchungen über die schleimige Gährung 2012.
- Harcourt, A. V. und Humphrey, F. W. Beziehung zwischen der Zusammensetzung eines Doppelsalzes und der Zusammensetzung und Temperatur der Lösung 118.
- Harms, H. Farbstoff der „Poke Berries“, Früchte von *Phytolacca decandra* 1596.
- Harnack, Erich. Zusammensetzung des menschlichen Schweißes und der relative Salzgehalt der Körperflüssigkeiten 2039.
- Harpe, Ch. de la siehe Reverdin 1203.
- Harries, C. D. Einwirkung von Aethylenbromid auf Phenylhydrazin 1949.
- Harrison, E. F. siehe Dunstan 1601.
- Hartle, G. A. Verbesserungen an Trichtern 250.
- Hartley, W. N. Mittelst des Knallgasgebläses erhaltene Spectren von Alkalimetallen, Metallen und Metalloxyden 149; Spectra leichtflüchtiger Metalle 149; langanhaltende Flammenfärbungen 150; Technologie der trocknenden Oele 719.
- Hartmann, A. siehe Liebermann 1305.
- Hartmann, Christoph und Meyer, Victor. Jodobenzoesäure 1269.
- Hartog, P. J. und Sims W. E. Thionylbromid 315.
- Hartwich, C. Nachweis des Mutterkorns 2259.
- Haselhoff, E. Wirkung von nickelhaltigem Wasser auf die Pflanzen 291; siehe König 2028.
- Hasterlik, Alfred. Untersuchung von Fleischconserven 2262.
- Hauser, G. Verwendung des Formalins zur Conservirung von Bacterien-culturen 1993.
- Hausser, J. und Müller, P. Th. Zersetzungsgeschwindigkeiten von Diazokörpern 1905.
- Hawkins, Ernest M. siehe Meldola 1928.
- Haworth, E. und Perkin, W. H. jun. Synthese der Pentamethylen-carbonsäure, der Hexamethylen-carbonsäure (Hexahydrobenzoesäure) und der Azeläinsäure 703.
- Hecht, H. Thonwaarenindustrie 531.
- Hefelmann, Rudolph. Ueber den Aldehyd aus terpenfreiem Lemon-grassöl von Heinrich Hänsel 1531; über Diabetikerbrote 2260.
- Hegner, Otto. Trennung der Oelsäure von Stearin- und Palmitinsäure 2177.
- Heidenhain, H. Bestimmung organischer Substanzen durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure 2150.
- Heidenreich, Karl siehe Thiele 1732.
- Heinisch, W. Verhalten des veratrum-sauren Kalkes 1350.
- Heinrich. Zuverlässigkeit der Milchl-fettbestimmungen durch das Babcock'sche Verfahren 2192.
- Heinzerling, Chr. Gewinnung von Zink auf nassem Wege 476; Gewinnung von Benzol und dessen Homologen aus den bei der Steinkohlen- und Brandschieferdestillation resultirenden Gasen 1027.
- Helbing, H. und Passmore, F. W. Nachweis von fremden Fetten im Wollfett 2185, 2186; Untersuchung des Salacetols 2239.
- Held, A. Condensation von Acetylcyanessigestern mit Phenolen 1168.
- Helff, Alfred. Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen von Phosphor und Schwefel und Schmelz-

- punkte von Gemengen beider Elemente 366.
- Hell, G. und Co. Beurtheilung des officinellen Chinintannats 1615.
- Helmolt, Hans v. Doppelfluoride 409.
- Hélouis und Rychonnet. Fabrikation der Phosphate und Sulfocarbonate der Alkalien und Erdalkalien 359.
- Hemmelmayr, Fr. v. Ueber das Mekonindimethylketon und Dimekonindimethylketon 1404; siehe Goldschmidt 1584.
- Hempel, Walter. Anwendung des Natriumsuperoxydes zur Analyse 2042; Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs 2099.
- Hemptinne, Alexander de. Elektrische Leitfähigkeit der Flamme und der Gase 177.
- Henderson, J. B. siehe Dittmar 6.
- Hendrixson, W. S. siehe Hill 1666.
- Henrich, F. siehe Jacobson 1926.
- Henriques, R. Kapoköl 716; Regenerirter Kautschuk 1563; Beiträge zur analytischen Untersuchung von Kautschukwaaren 2243; Kenntniss der Kautschukurrogate 2244.
- Henry, E. Bestimmung des Ammoniaks im Ammoniakwasser der Gasfabriken oder in Flüssigkeiten, welche Sulfide oder Cyanide enthalten 2067.
- Henry, Louis. Ueber die einfach substituirten Halogenderivate des Methyloxyds 666; Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf das Methanal 667; Ammoniakderivate des Methylaldehyds 914.
- Henry, Paul und Pechmann, H. v. Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetondicarbonester 739.
- Hensgen, C. Transportgefäße für Schwefelsäureanhydrid 312.
- Hentzschel, W. Adipinketon aus Holzölen 830; siehe J. Wislicenus 653.
- Hentzschel, W. und Wislicenus, J. Adipinketon 829.
- Hepp, E. siehe Fischer, O. 1083, 1381, 1597, 1899.
- Hergt, O. Schwefelwasserstoffapparat 245.
- Hering, C. A. Gewinnung des Antimons auf nassem Wege 375; elektrolytische Raffination von Kupfer nach dem Proceß Thofehn 490; Pyrite smelting proceß 587.
- Herlant. Nachweis der Seife in Backwaaren 2261.
- Hermens, B. siehe Michaelis 1892.
- Hermite, E. und Dubosc, A. Fabrikation von Alkalicarbonaten oder -bicarbonaten durch elektrolytische Zersetzung von Alkalichloriden 444; Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalisalzen 445; Herstellung von Alkalicarbonat mittelst Elektrolyse 445; über Fabrikation von Eisenoxysalzen 552.
- Herrenschmidt, H. L. Ueber Nickelgewinnung 555.
- Herrenschmidt, H. und Capelle, E. Trennung von Kobalt und Nickel 2130.
- Herschmann, Paul. Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon des Methyläthylketons 656.
- Herty, Charles, H. Kaliumbleichloride 486.
- Herz, F. J. Chemie der Milch und ihrer Erzeugnisse 2040.
- Herzfeld und Wolff. Verbindungen der Zuckerarten 850.
- Herzfelder, A. D. Substitution in der aliphatischen Reihe 625; verschiedenes Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution in der aliphatischen Reihe 626.
- Herzig, J. Notiz über Methylbrasilin 1586.
- Herzig, J. und Smoluchowski, Th. v. Constitution des Fisetols 1449; Formel des Quercitins 1576.
- Herzig, J. und Zeisel, S. Constitution des Tetraäthylphloroglucins 1225.
- Hesehus, N. Relative Messung der Wärmeleitung von Metallen 276.
- Hess, W. Untersuchung von Knochenmehl und ähnlichen Düngemitteln 2082.
- Hesse, O. Notiz über Tagetesblüthen 717; Phloridzinzucker 855; Hydrocoton und Derivate 1581; Untersuchungen von Cotorindenstoffen 1583; zur Kenntniss der Atropaalkaloide 1604; Hyoscin und Oscin 1607; zur Kenntniss des Hyoscins 1608; vorläufige Mittheilung über Chinin, Cinchonidin und Conchinin 1622; über Cinchonin 1629; über den Schmelzpunkt des Cocaïnchlorhydrates 1645; Notiz über Pereiroalkaloide 1660.
- Heumann, K. Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen mit Hilfe von Tetrachlorkohlenstoff 1250; Darstellung von Aurin 1254.
- Heumann, K. und Bachofen, F.



- Verhalten von Indigo beim Erhitzen mit Alkalien 1330.
- Heusler, Fr. siehe Lorenz 535.
- Heut, G. Bestimmung des Nicottingehaltes der Tabake 2253; Trennung von Coniin und Nicotin 2253.
- Hewitt, J. T. Citraconfluorescein 1375; Isomerie in der Azoreihe 1931; über gechlorte Phenylhydrazine 1950.
- Heyden, F. v., Nachfolger. Verbindungen aus Chloral und Aldoximen, Ketoximen und Chinonoximen 825; Darstellung von Estern der Oelsäure oder Stearinsäure mit Guajacol und dergleichen 1209; Jodderivate des Eugenols 1221; Herstellung von substituirten Salolen 1320; Darstellung von Chlor-p-oxybenzoesäure 1328; Herstellung von Aldehydguajacolcarbonsäure 1350; Darstellung von  $\alpha$ -Oxyvitinsäure 1399; siehe Nencki 1320.
- Hidden, W. E. und Hillebrand, W. F. Mackintoshit 403.
- Higgin. Gewinnung von Natriumacetat aus den Mutterlaugen und Abfällen der Aufarbeitung von Esparto oder Alfo 682.
- Higley, Geo. O. siehe Freer 342.
- Hilgard, E. W. Bestimmung des Kaliums 2107.
- Hilger, A. Zur chemischen Charakteristik der Coffein und Theobromin enthaltenden Nahrungs- und Genußmittel 989.
- Hill, H. B. und Hendrixson, W. S. Chlorsulfobrenzschleimsäuren 1666.
- Hill, Henry B. und Jennings, Walter L. Producte der trockenen Destillation des Holzes 1664; über Methylpyroschleimsäure 1669.
- Hillebrand, W. F. Isomorphie von Thorerde und Urandioxyd 585; Darstellung und spezifisches Gewicht des krystallisirten Urandioxyds 585; siehe Hidden 403.
- Hinds, J. J. D. Ein verbessertes Ureometer 2213.
- Hinman, Bertrand C. Maßanalytische Bestimmung des Zinks 2133.
- Hinrichs, G. Berechnung der Atomgewichte nach den Angaben der chemischen Analyse 2; Bestimmung der Atomgewichte nach der Grenzmethod 3; System der Atomgewichte, das auf Diamant als Urmals basiert ist 4; Bestimmung des wahren Atomgewichtes des Wasserstoffs 6; Atomgewicht des Kupfers 14; Atomgewicht des Bleis nach Stas 14.
- Hinsberg, O. und Funke, Fr. Isobutenylphenylenamidin 1157.
- Hirschsohn, Ed. Ueber Kupferoxyd 492; Versuche, die sogenannte rohe Carbonsäure (Kresol) und den Holztheer in Wasser löslich zu machen 1185; über Galbanum 1569; zur Prüfung des Chloralhydrates 2168; Unterscheidung des Birkentheers vom Tannentheer 2236; Prüfung ätherischer Oele 2242; Nachweis des Gurjunbalsams 2243; Prüfung des Perubalsams 2243.
- Hirzel, H. Adeps Lanae. Reines neutrales Wollfett 1236.
- Hittcher. Die verschiedenen Milchuntersuchungsmethoden und ihre Verwendung für die Praxis 2189.
- Hjelt, Edv. Anhydridbildung bei Säuren der Bernsteinsäuregruppe 747.
- Hodgkinson, W. R. Magnesiumverbindungen von Diphenyl 1968.
- Hodgkinson, W. R. und Coote, A. H. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Mono- und Dicarbonsäuren bei höheren Temperaturen 1943.
- Hodgkinson, W. R. und Limpach, Leonhard. Beziehungen zwischen Constitution und physikalischen Constanten bei den aromatischen Verbindungen 1110; Methoxyamidodimethylbenzol und einige seiner Derivate 1187.
- Höland, R. Bestimmung des Schwefels in flüssigen, organischen Substanzen 2149; Bestimmung des Paraffins im Braunkohlentheer 2156; über Paraffinbestimmungen 2156.
- Hönig, M. Aufarbeitung der Strontianrückstände 876.
- Höpfner, C. Ferrosiliciumanoden 191.
- Hoerlin, Julius siehe Koenigs 809.
- Hoeverler, H. Legirungen aus Aluminium und Antimon 521.
- Hoffmann, Felix siehe Bamberger 1207.
- Hoffmann, F. A. Nachweis und Bestimmung der Salzsäure im Magensaft 2036.
- Hoffmann, Friedr. Bestimmung der freien Säure in Lösungen von Oxydsalzen der Schwermetalle 2048.
- Hoffmann, K. siehe Claus 1882.
- Hoffmann, L. und E. Darstellung von Thymacetin 1189.

- Hofmann, H. Farbstoffe der Triphenylmethanreihe 1255.
- Hofmann, J. J. Universalapparat 257.
- Hofman, K. R. B. Spezifisches Gewicht des Titans 402.
- Hofmann, K. und Krüfs, G. Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen seltener Erden 505; über die Terbinerde 506; über die Holminerde 507.
- Hofmann, P. W. Reinigung von organischen Säuren und Phenolen 1312; Darstellung reiner Salicylsäure 1312.
- Hogg, T. W. Stickstoffitancyanid im Ferromangan 402; über den Einfluss von Aluminium auf den Kohlenstoff in Eisenkohlenstofflegierungen und das spezifische Gewicht des reinen Ferroaluminiums 545; Analyse von Ferrosilicium und siliciumhaltigem Spiegel-eisen 2104.
- Hohmann, C. siehe Nernst 226.
- Holde, D. Fortschritte auf dem Gebiete der Fett-, Oel-, Seifen- und Naphtaindustrie 620; Untersuchung von Kautschukwaaren 2243.
- Holland, R. J. Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen 183; Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung bei Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters 187.
- Hollemann, A. F. Bestimmung der Löslichkeit einiger sogenannter unlöslicher Salze 100; Strukturformel der Fulminate und über das Dibromnitroacetonitril 1006; Darstellung des Oxalendianilidoxims 1121; Mafsanalytische Phosphorsäurebestimmung 2089; Bestimmung des Kalkgehaltes im Thomasphosphatmehl und in anderen Phosphaten 2110.
- Holliday, R. and Sons. Färben und Bedrucken von Wolle und anderen Textilstoffen 1222.
- Holt, A. und Baruch, J. Einwirkung der Schwefelsäure auf Behenol-säure 710.
- Holzner. Reduktionsgleichungen der Maltose und Dextrose 2227.
- Homeyer. Kreosotbestimmung in Pillen 2236.
- Hoogewerff, S. und Dorp, W. A. van. Ueber Orthoäthylcamphersäure-äther 768; Bildung von Amidosäuren aus den Anhydriden zweibasischer Säuren 946; Substituierte Isoimide der Camphersäure 981; o-Cyanbenzoesäure und ihre Bildung durch die Einwirkung von Phtalylehlorid auf Ammoniak 1272.
- Hooker, Samuel C. Umwandlung von p- in o-Chinonderivate 1501.
- Hooper, H. A. Schnelle Bestimmung des Schwefels in Stahl, Roheisen etc. 2063.
- Hopfgartner, K. Abkömmlinge der s-Disulfobenzoesäure 1285.
- Hopkins, C. G. siehe Orndorff 1909.
- Horbaczewski, J. Analyse zweier seltener Harnsteine 693; Bemerkungen zum Vortrage des Herrn A. Kossel: Ueber Nucleinsäure 1984; Trennung der Harnsäure von den Xanthin-basen 2249.
- Horne, W. D. Extractionsapparat für die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure 2082.
- Hornig, Fr. Gewinnung des Cyans als Ferrocyan aus Destillationsgasen organischer, stickstoffhaltiger Körper 997.
- Hosaeus, H. Das Pentaglycerin 659; Synthese der Formaldehydbrenztraubensäure [3-3-3-Trimethylol-2-Milchsäurelacton] 729; Einwirkung von Natrium auf o-Dibrombenzol 1050; die  $\beta$ -Oxynaphtoesäure vom Schmelzpunkt 216° 1339.
- Hoseason, J. H. Gewichtsanalytische Kohlensäurebestimmung 2102.
- Hostmann, G. Elektrolytische Reduction der Nitrobenzoesäuren 1272.
- Hotter, E. Quantitative Bestimmung der Pentosane 2220.
- Hottinger, K. Schätzung des Eitergehaltes des Harnes 2220.
- Houzeau, A. Erkennung von verfälschter Butter 2198, 2199.
- Howell, F. J. siehe Bischoff 1868.
- Howitz, H. siehe Claus 1786, 1800.
- Hüfner, G. Dissociation des Oxyhämoglobins in wässriger Lösung 215.
- Hümme. Substituierte Thionylaniline 1102.
- Hünicke, H. A. Verhüttung zinkhaltiger Bleisilbererze 478; Gewinnung von Bleiglätte und Silber aus silberhaltigem Blei 496.
- Hughes, R. E. Katalytische Wirkung des Wassers 234.
- Hugounenq, L. Filtration der Caseinlösungen durch die Thonzellen 1978; über einige toxikologische Reactionen 2245.
- Humburg, O. Elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene ein-

- ger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln 66.
- Hummel, J. J. siehe Liechti 1991, siehe Perkin 1592, 1593.
- Humphrey, F. W. siehe Harcourt 118.
- Hundeshagen, F. Bestimmung des Schwefels nach Eschka 2062.
- Hunt, A. E. Verhalten von unreinem Aluminium an der Luft 523.
- Huppert. Vorkommen von Glycogen in Blut und Eiter 898.
- Hurter, Ferdinand. Koksthürme und ähnliche Thürme 246.
- Hutchinson, A. und Pollard, W. Bleitetraacetat 682.
- Hutchinson, Christopher Clark. Experimentalapparate zur Filtration 249.
- Ikeda, K. Versuch, betreffend chemische Kinetik 229.
- Ikuta, M. m-Amidophenol und seine Derivate 1177.
- Ingalls, W. R. und Wyatt, F. Behandlung von complexen schwefelhaltigen Erzen 477.
- Inoko, Y. Ueber phosphorhaltige Blutfarbstoffe 1982; Verbreitung der Nucleinbasen in den thierischen Organen 2033.
- Iritzer, S. siehe Strache 1964.
- Ivánoff, M. Desinfection der städtischen Abwässer mit Schwefelsäure 292.
- Ives, F. E. Heliochromoskop 139.
- Jackson, D. H. Ueber Hyponitrite 341.
- Jackson, Loring C. siehe Grindley 1505, 1506.
- Jackson, Loring C. und Grindley, H. S. Ueber Hemiacetale, welche sich von substituirten Chloranilen ableiten 1506.
- Jackson, Loring C. und Warren, W. H. Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Tribromtrinitrobenzol 1081.
- Jacobi, Fr. und Stöhr, C. Darstellung von Homocociniin ( $\alpha$ -Isobutylpiperidin) 1754.
- Jacobson, P. Ueber Diazosulfide 1911; Reductionsproducte von Azoverbindungen 1926.
- Jacobson, P., Ferlsch, F. C. und Fischer, W. Reduction von Azoverbindungen 1925.
- Jacobson, P., Henrich, F. und Klein, J. Reductionsproducte von Azoverbindungen 1926.
- Jacobson, P. und Klein, J. Oxydationsproducte einiger aromatischer Sulfurethane 1201.
- Jacobson, P. und Janssen. Phenylendiazosulfid und seine Umwandlungsproducte 1913.
- Jacobson, P. und Ney, E. Homologe des Phenylendiazosulfids 1914.
- Jaffé, A. Apparat für Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen 265.
- Jaffé, A. und Darmstaedter. Verfahren zum Destilliren schwer flüchtiger Substanzen in einem Strome permanenter Gase 265.
- Jäger, G. Wärmeleitung der Flüssigkeiten 28.
- Jahn, Hans. Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen 35.
- Jahns, E. Vorkommen von Betain und Cholin im Wurmseed 932.
- Jais, J. Bestimmung des Rohrzuckers nach Meissl in Gemischen von Maltose, Isomaltose, Dextrin und Rohrzucker 228.
- Jakobi, W. siehe Michaelis 912.
- Jakobsthal, H. Fettbildung bei der Reifung des Käses 2041.
- Jalowetz, Ed. Ueber Malz, Würze und Bier 869; Bestimmung des Chlors im Wasser 2053.
- James, J. William. Thermoregulator für bacteriologische Arbeiten 256.
- Jannasch, Paul. Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd; Verhalten von Kupferlösungen 2135; Trennung von Blei und Silber 2146; Trennung von Blei und Silber in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure 2147.
- Jannasch, P. und Aschoff, K. Quantitative Trennung von Jod, Brom und Chlor 2056.
- Jannasch, P. und Mai, J. Quantitative Fällungen bei Gegenwart von Hydroxylamin 2125.
- Jannasch, P. und Lesinsky, J. Trennung des Wismuths vom Kupfer 2138; Trennung von Blei und Kupfer durch Wasserstoffsperoxyd 2144; Trennung des Bleis von Zink und Nickel durch Wasserstoffsperoxyd 2144.
- Jannasch, P., Locke, James und Lesinsky, Joseph. Thoriumverbindungen 404.

- Jannasch, P. und Remmler, W. Trennung des Bleis von Zinn und Antimon 2145.
- Jansen, H. siehe Dupont 494.
- Janssen siehe Jacobson 1913.
- Japp, Francis R. und Klingemann, F. Reduction von  $\alpha$ -Diketonen 1469.
- Japp, Francis R. und Murray, T. S. Synthese von Oxazolen aus Benzoin und Nitrilen 1721; über  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindole 1739.
- Jaquemin, G. Gewinnung des Ammoniaks und Methylamins aus den Dämpfen der Destillieren 913.
- Jassenski, F. A. Pharmakologische und therapeutische Wirkung der Wismuthphenolate 1173.
- Jastrowitz, M. siehe Salkowski 900.
- Jaubert, G. F. Die Naphtalsäure und ihre Derivate 1360.
- Jaworowsky, A. Prüfung der Jodformgaze 2158; neue Reactionen auf Traubenzucker, Aldehyde und Ketone 2223.
- Jean, F. Bestimmung des Mangans in Manganerzen 2122; Mangananalytische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Antimon und Zink 2139; Untersuchung von unreinem Bleiglanz 2143; Bestimmung der freien Schwefelsäure im Leder 2257.
- Jedlicka, K. Einwirkung von Aethylen-diamin auf Nitrophenole, deren Aether und correspondirende Halogenverbindungen 1100; Derivate des p-Tertiärbtylphenols 1190.
- Jegorow, J. W. Diastase aus Weizen; künstliche Diastase von Reychler 1997.
- Jégou. Bestimmung des Mannits im Wein 2164.
- Jennings, Walter siehe Fischer 1243, siehe Hill 1664, 1669.
- Jenty, J. Einfluss der Kohlensäure der Bodenluft auf die Pflanzen 2029.
- Jesser, Leopold. Einwirkung von Kalk und Alkalien auf Invertzucker 857; Einwirkung von Basen auf Glycosen 858.
- Jesurun, J. A. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf o-Benzoesäuresulfid 1281.
- Joannis, A. Einwirkung von Sauerstoff auf Natrammonium und Kalammonium 437; Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natrammonium und Kalammonium 439.
- Jörgensen, A. und Holm, Just. Christ. Verfahren der Reinigung und Conservirung von Hefe mit Hilfe von Flußsäure und Fluoriden 2004.
- Jörgensen, S. M. Zur Kenntniss der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen 427, 559, 566, 591.
- Joffre, J. Anwendung des Superphosphats 358; Aufnahme der Superphosphate durch die Pflanzen 358.
- Johnson, Eduard J. siehe Witt 1933.
- Johnson, George Stillingfleet. Fehlerquelle bei dem Trocknen über Schwefelsäure 261.
- Johnston, W. R. siehe Wells 484.
- Jolles, Adolf. Entfärbungsversuche an Bernsteinöl 1559; Nachweis von Nitriten im Harn 2068; Nachweis von Gallenfarbstoffen im Harn 2115; Fehlerquellen der polarimetrischen Zuckerbestimmung des Harns nach Einführung von Benzozol 2211.
- Jolles, Max. Ueber einige neue Harnuntersuchungsmethoden 2211.
- Joly, A. Physikalische Eigenschaften des geschmolzenen Rutheniums 591.
- Joly, A. und Leidié, E. Atomgewicht des Palladiums 16.
- Joly, A. und Vèzes, M. Das metallische Osmium 592.
- Jones, Chapman. Einwirkung von Mercurichlorid auf Silber 500.
- Jones, H. C. Bestimmung des Gefrierpunktes von verdünnten Lösungen einiger Säuren, Alkalien, Salzen und organischen Verbindungen 77; Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Chlornatrium 80; Gefrierpunkt sehr verdünnter Lösungen 82, 83.
- Jones, Jesse. Bestimmung des Mangans in der Manganbronze 2123.
- Jones, Lionel M. siehe Thorpe 31.
- Jong, jun., M. F. de siehe Vos 2167.
- Jordan. Ueber Ultramarin 530.
- Jordan, S. Ueber die Flüchtigkeit des Mangans 535.
- Joseph, W. siehe Freund 1646.
- Josse, A. Das Drehungsvermögen des Rohrzuckers 870.
- Jowett, H. A. D. Botanik und Chemie der ätherischen Oele 1559; siehe Dunstan 1603.
- Jüptner, Hanns Freiherr v. Bestimmung der Phosphorsäure in Eisenerzen 2080; Bestimmung des Aluminiums im Ferroaluminium 2112; Chemische Untersuchung von Eisen und Stahl 2119.

- Jürgens, B. H. siehe Deventer, van 2059.
- Julius. Bolometrische Untersuchungen einiger Absorptionsspectra 158.
- Jumeau, P. L. Bestimmung von Sulfocyan-, Cyan- und Chlorwasserstoffsäure 2207; stickstoffhaltige Düngemittel 2207.
- Jungfleisch, E. und Léger, E. Ueber Cinchonin 1635.
- Junghahn, A. und Reissert, Arnold. Einwirkung des p-Toluidins auf Dibrombernsteinsäure, sowie über einige Abkömmlinge der Dianilidobernsteinsäure 1124.
- Junghanns, K. siehe Claus 1783.
- Junghans. Thionylxyldine 1103.
- Junk, A. siehe Fischer 1896.
- Kablukow siehe Louguinine 632.
- Kähler, M. Luftbad mit Luftcirculation 258; Trockenschrank 258; Flüssigkeitsbad mit constanter Temperatur und Luftcirculation 259.
- Kahlbaum, C. A. F. Herstellung von reinem Amylen 622.
- Kalle und Co. Darstellung von 1-3- $\alpha$ -Naphtholsulfosäure 1204.
- Kallivoda von Falkenstein und Boehm, Arnold. Rauchlose Pulver „Cibalit“ 889.
- Kalman, S. siehe Spüller 2078, 2126, 2127, 2128, 2129.
- Kalmann, W. siehe Gläser 307.
- Karplus. Essigsäureferrocyanalkium-reaction im Harn 2217.
- Karsten, W. Condensation der Zimmtsäure mit Toluol und m-Xylol 1306.
- Kassner, G. Darstellung von Ferricyanosalzen 999.
- Kasterin, N. Bestimmung der Capillaritätsconstante und des Randwinkels aus den Dimensionen liegender Tropfen 36; Zusammenhang zwischen Cohäsions- und Temperaturänderungen 107.
- Kastle, J. H. und Keiser, B. C. Zersetzung der Salze von Monochlorsäure und Monobromessigsäure 685.
- Kay, Percy. Darstellung diacidylirter Anilide 1112; Einwirkung von Säuren und Säureanhydriden auf Senföle 1280.
- Kayser, A. Gaserzeuger für Laboratorien 253.
- Kayser, H. und Runge, O. Ultra-  
rothe Spectren der Alkalien 151; Spectren von Aluminium, Indium und Thallium 152; Spectren von Zinn, Blei, Arsen, Antimon und Wismuth 154.
- Kayser, Rud. siehe Claus 1785.
- Keating Stock, W. Stock'sche Methode zur Stickstoffbestimmung 2149.
- Kebler, L. F. Nachweis von Chlor, Brom und Jod 2057.
- Kehrer, E. A. und Kleberg, W. Ueber Furfurallävulinsäuren und einen Uebergang zur Cumarongruppe 1674.
- Kehrmann, F. Zur Kenntniss der complexen anorganischen Säuren 579, 580.
- Kehrmann, F. und Messinger, J. Notiz über m-Dijodechinon 1506; Synthese von Oxazinderivaten durch Condensation von o-Amidophenol mit Oxychinonen 1835; Einwirkung von Picrylchlorid auf monalkylirte o-Diamine 1894.
- Kehrmann, F. und Pickersgill, N. Doppelsalze der Oxalsäure 749; siehe Messinger 1159.
- Keiler, Arnold. Saprol, ein neues Desinfectionsmittel 1170.
- Keiser, B. C. siehe Kastle 685.
- Keiser, Edward H. Metallderivate des Acetylens 624.
- Keller, A. Schüttelvorrichtung zur Extraction von Superphosphaten 253.
- Keller, C. C. Bestimmung des Emertins in Radix Ipecacuanhae und in Extractum Ipecacuanhae fluidum 2251.
- Kelling, Georg. Rhodan im Mageninhalt 2038.
- Kellner, C. Erhöhung der chemischen Energie des Chlors 299; Elektrolyse mit Quecksilberkathode 445.
- Kemmerich, E. Glycogeengehalt des südamerikanischen Fleischextractes 896; Studien über das südamerikanische Fleischextract und Fleischpepton 2262.
- Keppler, F. Bestimmung der Kreosole 2233.
- Kerkhoff, F. siehe Kruse 1191.
- Kern und Sandoz. Herstellung einer Mischung von  $\beta$ -Naphthylamin- und  $\beta$ -Naphtholsulfosäure 1204; Darstellung von Leukobasen der Triphenyl- bzw. Diphenyl-naphtylmethanreihe 1253.

- Kerp, Wilhelm. Einwirkung von Ammoniak auf das Mesitenlacton und seine Derivate 724; Fortschritte auf dem Gebiete der ätherischen Oele 1559.
- Kessler, A. Einwirkung von Jod auf Natriumpropylat 819.
- Kestner, B. siehe Blattner 490.
- Keussler, E. v. Bestimmung des Stickstoffs in der Nitrocellulose 2066.
- Kickx. Bestimmung des Salpetersstickstoffs in salpeterhaltigen Düngemitteln 2075.
- Kiellberg, N. Ueber das Verhalten der Phosphorsäure im Hochofenproceß 543.
- Kijanowsky, B. J. Eine neue Methode der Milchfettbestimmung 2194.
- Kiliani, H. Darstellung von reinem Digitonin 1573; Derivate des Digitogenins 1573.
- Kiliani, H. und Sanda, H. Zersetzung der Galactose durch Kalkhydrat 788.
- Kinnear, J. B. Bestimmung von Trockensubstanz und Fett in der Milch 2194.
- Kipping, Stanley F. Schmelzpunkte von Verbindungen ähnlicher Constitution 95; Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Heptylchlorid 632; Reductionsproducte von 2,6-Diacetylheptan 657; Bildung des Ketons 2-6-Dimethyl-1-ketohexaphen aus Dimethylpimelinsäure 833; Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Fettsäuren 834; Bildung des Kohlenwasserstoffs Truxen aus Phenylpropionsäure und aus Hydrindon 1044; neue Synthese von Hydrindon 1452; Umwandlung von  $\alpha$ -Hydrindonoxim in Hydrocarbostyryl 1779.
- Kipping, F. Stanley und Pope, W. J. Sulfonderivate des Camphers 1540; Gewinnung neuer, halogenhaltiger Campherderivate durch Einwirkung von Hitze auf die Sulfochloride 1541.
- Kirchheisen, Th. und Sattler, Ernst. Condensation von Chloral und Ketonen 824.
- Kishner, N. Wirkung von Natrium auf Epichlorhydrin 674; Derivate des Succinylbernsteinsäureesters 738; Hydrirung des Benzols 1017; Untersuchung einiger Derivate des Succinylbernsteinsäureesters 1017.
- Kissling, K. Bestimmung des Nicotins im Tabak 2253.
- Kissling, Richard. Fortschritte auf dem Gebiete der Erdölindustrie 620.
- Kistermann, C. Ueber den Werth der Nylander'schen Probe und über das Phenylhydrazin als Reagens auf Traubenzucker im menschlichen Harn 2210; Nachweis von Zucker im Harn 2211.
- Kistjakowsky, W. System der absoluten Einheiten 19; Darstellung des Glycogens aus der Leber und den Muskeln erwachsener Thiere und Embryonen 897.
- Kjellin, Carl. Substituirte Hydroxylamine 916.
- Kjellin, Fr. A. siehe Cassel 476.
- Klages, B. und Knoevenagel, E. Bildungsweise des Stilbens 1042.
- Klamroth siehe Michaelis 1944.
- Klaudy, J. Ueber das Verhalten des Aluminiums zu Quecksilbersalzen 524.
- Kleberg, W. siehe Kehler 1674.
- Klebs, E. Ueber Diamidopropionsäure 939.
- Klecki, Valerian v. Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Vanadin neben Eisen 2094; Trennung der Vanadinsäure von Chromsäure 2094.
- Kleiber, A. Bestimmung der schwefeligen Säure im Wein 2164.
- Klein, J. Santoninoxim und Santoninoximsäuren 1364; Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Santonin 1365; über das Santonin 1365, 1373; über eine Mittheilung von J. Klein, betreffend Derivate des Santonins 1367; Brauchbarkeit einiger neuer Milchfettbestimmungsverfahren 2188; Fettbestimmung in saurer und geronnener Milch 2195; siehe Jacobson 1201, 1926.
- Kleine, G. Einwirkung von Aethylenbromid, Propylenbromid, Isobutylenbromid, Pseudobutylenbromid und Amylenbromid auf Trimethylamin 919, 920.
- Klimenko, E. und Bandalin, J. Zersetzungsproducte der trockenen Destillation des Jalappins 1576.
- Klimont, J. Nachweis und Bestimmung von Neutralfett im Mineralöl 2156.
- Klingemann, F. Zur Kenntniß der Diphenyllessigsäure 1299; Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoin 1491; Condensation von Desoxy-

- benzoin mit Aldehyden und Ketonen 1492; eine in der Natur vorkommende stickstoffhaltige Säure 1599; Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlensäure und Stickstoff in organischen Verbindungen 2149; siehe Japp 1469.
- Klobb, T. Einwirkung der Wärme auf Zinkpermanganat 540; Studium der Chromsalze 566; neue Synthesen mit Cyanessigester 955; Phenylecyanessigesterderivate 955.
- Kloppel, Edmund. Jodirte und jodisirte p-Toluylsäuren 1297.
- Klug, Ferd. Quantitative Bestimmung von Eiweiß 2255.
- Knight, F. C. Volumetrische Bestimmung des Bleies 2141.
- Knoertzer. Raffinirung des rohen Wismuths 379; über Legirungen 408; Gewinnung von Gold durch Cyankalium 587.
- Knoevenagel, E. Synthese von Phenolen mittelst Acetessigester 1167; Bildung cyklischer Verbindungen aus 1,5-Diketonen; Synthese eines stellungsisomeren Camphers 1473; siehe Klages 1042.
- Knoevenagel, E. und Weisgerber, B. Raumisomere Benzamarone 1489.
- Knorr, L. Pyrazolinreaction 1888.
- Knorr, L. und Duden, P. 3,5-Diphenylpyrazol 1687; Constitution der verschiedenen Diphenylpyrazole und Pyrazolderivate 1690; Constitution des Diphenylpyrazolons 1695; Darstellung von 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon 1695.
- Knorre, G. v. Verwendung von Nitroso- $\beta$ -naphtol in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Nickel und Kobalt 2131.
- Kobbe. Werthbestimmung des Bergamottöles 2242.
- Kobert, R. Die wirksamen Bestandtheile in *Rhizoma filicis maris* 2027.
- Koch, F. siehe Paal 1863.
- Koch, K. R. Methode, um dielektrische Flüssigkeiten auf ihr Leitungsvermögen zu untersuchen 179.
- Kock, K. siehe Eckenroth 2239, 2240.
- Köhler, H. Herstellung von Pikrinsäure 1176.
- Köhler, R. Darstellung und Verwendbarkeit des Aluminiums 524.
- König, Arnold.  $\alpha$ -Hydrindon und einige seiner Derivate 1453.
- König, Eugen. Ueber einige Oxy- und Thiobiazolonderivate 1724; siehe Freund 1137, 1723.
- Koenig, Georg. Ueber das Protopin aus der Wurzel von *Chelidonium majus* 1614; über das Chelerythrin der Wurzel von *Chelidonium majus* 1614.
- Koenig, Georg und Tietz, William. Alkaloide der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* 1610.
- König, J. und Haselhoff, E. Fortschritte auf dem Gebiete der Agriculturchemie 2028.
- Koenigs, Wilhelm. Bildung von Trimethylbernsteinsäure aus Camphersäure 763; Oxydationsprodukte des Apocinchens 1625.
- Koenigs, W. und Eppens, August. Ueber das Campherphoron 835.
- Koenigs, W. und Hoerlin, Julius. Ueber die Sulfocamphylsäure 809.
- Koenigs, W. und Wagstaffe, E. Condensationen von Chloral und Butylchloral mit Aceton und Acetophenon 822.
- Köpp, B. Antimongewinnung 375.
- Körner und Menozzi, A. Ueber ein Homologes des Asparagins und einige Derivate der Homoasparaginsäuren 978.
- Köster, Arno siehe Beckmann 1135, 1482.
- Kötz, A. Abkömmlinge des Dichlorchinazolins 1846.
- Kohlrausch, F. Löslichkeit schwerlöslicher Körper in Wasser, beurtheilt aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen 101; Geschwindigkeit elektrischer Ionen 182; Lösungen von Natriumsilicaten 400; Beobachtungen über Glas und Wasser 467.
- Kohlrausch, F. und Hallwachs, W. Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen 60.
- Kohlrausch, F. und Rose, Friedr. Löslichkeit einiger schwer löslicher Körper in Wasser, beurtheilt aus der elektrischen Leitungsfähigkeit der Lösungen 100.
- Kohn, Charles A. Ursache der Rothfärbung von Phenol 1172; Anwendung der Elektrolyse in der quantitativen Analyse 2044.
- Kohn und Fryer. Die Rothfärbung von Phenol im Lichte 133.
- Kolbe. Darstellung von gechlorten p-Oxybenzoesäuren 1328; Herstellung

- von Aldehydguajacolcarbonsäure und von Vanillin 1436.
- Kolotoff, S. Zersetzung des Hydroxylamins durch Aetznatron 337.
- Komppa, G. Kernsubstituierte Styrole 1139; neue Synthese des Cumarons 1337.
- Kondakow, Iwan. Verbindung von Chlorzink mit Olefinen 621; Zusammensetzung des käuflichen Amylens 623; Einwirkung von Mineralsäuren auf Dimethylallen 623; Oxydation der  $\beta$ -Chlorerotonsäuren mit Kaliumpermanganat 698.
- Konek de Norwall, Fritz siehe Einhorn 1413, 1640, siehe Skraup 1615.
- Koningk, L. L. de. Schwefelwasserstoffapparat 245; Nachweis des Ammoniaks mit Nefslerschem Reagens 2066.
- Konowaloff, D. Leitfähigkeit von Lösungen 187; Leitfähigkeit verdünnter Lösungen der Amine in Essigsäure 188; Eigenschaften der Lösungen, welche Amine mit Säuren bilden 189; Wärmetönungen bei der Mischung von Aminen mit Säuren 1093.
- Konowaloff, D. P. Ueber Mehluntersuchung 2258.
- Konowalow, M. Nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf die Grenzkohlenwasserstoffe 638.
- Kooij, D. M. Zersetzung des gasförmigen Phosphorwasserstoffs 230.
- Kopp, K. Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe und deren Ueberführung in Stilbenderivate 1431.
- Koppert, C. siehe Gattermann 195, 1080.
- Kosmann, B. Entmischung der Legirungen 408; Entwässerung des Kupferhydroxydes und seiner basischen Salze 493; Trennung des Eisens und Aluminiums von Mangan, Zink und Calcium 2119.
- Kossel, A. Dulcin 1181; Untersuchungen über die Blutgerinnung 1983; über die Nucleinsäure 1984.
- Kossel, A. und Neumann, A. Ueber das Thymidin, ein Spaltungsproduct der Nucleinsäure 1984.
- Kossel, A. und Raps, A. Quecksilberluftpumpe 243.
- Kostanecki, St. v. Ueber die 2,3-Oxynaphtoesäure 1338; Constitution des Chrysin 1580; siehe Dreher 1463.
- Kostanecki, St. v. und Weber, O. Oxy- $\beta$ -phenylcumarine 1398.
- Koydl, Theodor. Einfluss des Nichtzuckers auf die Fällbarkeit des Zuckers durch Kalk 875.
- Krafft, E. Darstellung des Aethyläthers und seiner Homologen mittelst aromatischer Sulfosäuren 672.
- Krafft, F. und Forster, W. Umwandlung von Diphenylsulfon in Diphenylsulfid und Diphenylselenid 1203.
- Krafft, F. und Roos, A. Aetherdarstellung 674; Untersuchungen über Sulfosäureester 1092.
- Krafft, G. siehe Pictet 1743.
- Kranz. Herstellung von Pottasche und Soda 449.
- Krapiwin, S. siehe Zelinsky 658.
- Krauth, W. siehe Pfleger 1698.
- Kraut, K. Verhalten des Salmiaks bei der Temperatur des Wasserbades 330.
- Krawkow, N. P. Verschiedenartige Chitine 1571.
- Kreidl, J. Bestimmung der Harnsäure 2114.
- Kreis, H. Modification der Reichert-Meißlschen Methode 2204; siehe Schatzmann 2176.
- Kremia, H. Chemische Zusammensetzung reiner Fruchtsäfte 2029.
- Krieg, M. Gewinnung von reinem Wolfram 583.
- Kroeber. Darstellung des Hydrazins der Essigsäure und Hippursäure 1937.
- Kromer, N. Glycosid der Ipomoea pandurata 1574.
- Kronberg, H. Bestimmung der Molekulargröße aus dem Verdunstungsvermögen 69.
- Krückeberg, F. Zur Kenntniss des Benzolazocyanessigesters 1935.
- Krückeberg, W. siehe Paal 1862.
- Krüger, Martin. Adenin und Hypoxanthin 991; Fällbarkeit der Harnsäure und der Basen der Harnsäuregruppe als Kupferoxydulverbindungen 991; Constitution des Adenins und Hypoxanthins 992.
- Krüger, P. siehe Tiemann 1441.
- Krüger, Theodor Richard. Aetherschweifelsäuren secundärer Alkohole 675.
- Krüfs, Gerhard. Elektrolyse von Lösungen seltener Erden 504; über die Erbinerde 505; über die Untersuchung der seltenen Gadoliniterden 510; Verhalten der Gadoliniterden gegen Ani-



- lin und gegen salzsaures Anilin 512; Sulfosalze des Vanadins 586; Quantitative Bestimmung der Borsäure 2097; siehe Hoffmann 505, 506, 507.
- Krüfs, Gerhard und Loose, Anton. Annähernde Bestimmung des Äquivalentes seltener Erden durch Titration 503; Verhalten der Gadoliniterden gegen Kaliumchromat 511.
- Krüfs, Gerhard und Schmidt, F. W. Doppelhalogenverbindungen des Goldes 590; Einwirkung von Chlor und Brom auf Gold 590.
- Krüfs, Gerhard und Volk, Conrad. Schwefelverbindungen des Thoriums 404.
- Krüfs, Hugo. Colorimeter mit Lummer-Brodhun'schem Prismenpaare 275.
- Krug, W. H. Gewichtsmäßige Bestimmung von Furfurolydrazon 2221.
- Krug, W. H. und Elroy, Mc. Löslichkeit einer Anzahl von meist anorganischen Salzen in Aceton 826.
- Krupp, Fr. Apparat zur Angabe des Gewichts und der Volumina von Gasen 270.
- Kruse, H. und Kerkhoff, F. Derivate des Carvols 1191.
- Küchler und Buff. Darstellung von Amidoalkylsalicylsäuren und Acetamidoalkylsalicylsäuren 1324.
- Kühling, O. Producte der Einwirkung von o-Amidoditolyamin auf die Verbindungen der Alloxanreihe 1180; siehe Liebermann 1647.
- Kühne, W. Albumosen und Peptone 1988.
- Külz und Vogel. Isomaltose 869.
- Kuenen, J. P. Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl 23.
- Küsel, A. siehe Rügheimer 1263.
- Küster, F. W. Erstarren verdünnter Lösungen von Antimon in Zinn 92; Schwefelwasserstoffentwickelungsapparat 246; siehe Zincke 701.
- Küttner, S. siehe Paal 1864.
- Kuhlemann, F. siehe Bamberger 1729.
- Kuhlmann, Wilh. H. F. Schnellwage mit Fernrohrablesung 271.
- Kulisch, P. Zusammensetzung der Moste und Weine des preussischen Weinbaugebietes 2160; Apparate für die Alkohol- und Extractbestimmung im Weine 2161.
- Kulisch, V. Darstellung der Methyl-3-pentansäure und die Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Baryum- und Silbersalzes 692.
- Kunheim und Comp. Gewinnung von kieselsäurefreier Thonerde 527.
- Kunz-Krause, H. Beiträge zur Kenntniss der Ilex paraguayensis (Maté) und ihrer chemischen Bestandtheile 2026.
- Kurilow, W. Dissociationsspannung als Kriterium der Individualität chemischer Verbindungen 213.
- Kwainer, A. Substitutionsproducte des Phenylendiazosulfids 1915.
- Kynaston, J. W. Wiedergewinnung des Schwefels nach dem Chance-Claus-Process 310.
- K., J. Mangananalytische Bestimmung der Schwefelsäure 2065.
- Laar, J. J. van. Berechnung der Dampfdrucke gesättigter Dämpfe 33.
- Laboratoire Municipal de Paris. Bestimmung des Kupfers und des Antimons 2137.
- Laborde, J. Titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers 2146.
- Lachaux, L. Anwendung des Calciumbisulfits in der Zuckerfabrikation 872; Indicator für die Alkalität von Säften und Syrupen 2226.
- Lachowicz, Br. Ueber Benzoin- und Benzilanilide 1460.
- Ladell, R. S. siehe Griffiths 1652.
- Ladenburg, A. Krystallform des Scopolinplatinsalzes 1607; Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen 1747; über das Isoconiin und den asymmetrischen Stickstoff 1752.
- Ladenburg, A. und Simon, L. Ueber das Isoconiin und den asymmetrischen Stickstoff 1754.
- Lafar, F. Essiggährung und Schnell-essigfabrikation 2007; physiologische Studien über Essiggährung und Schnell-essigfabrikation 2007.
- Lagodzinski, K. siehe Graebe 1815.
- Laire, G. de und Tiemann, F. Iridin, das Glycosid der Veilchenwurzel 1574.
- Lajoux, Henri siehe Grandval 2246, 2248, 2249.
- Lajoux, H. und Grandval, A. Darstellung und Eigenschaften der Quecksilbersalicylate 1813.
- Lalieu, A. Bestimmung der Trocken-

- substanz bei pharmaceutisch-chemischen Arbeiten 2161.
- Lambert, L. M. A. Nachweis der Phenole 2232.
- Lambilly, Pierre Rogation de. Fixirung des atmosphärischen Stickstoffs 330.
- Lampe, O. siehe Michaelis 1691.
- Lançon, H. Aluminiumloth 522.
- Landau, H. Löslichkeit des önanthylsauren Silbers, Calciums und Baryums, sowie des trimethylessigsuren Calciums und Baryums 690.
- Landauer, John. Anfänge der Löthrohranalyse 2043.
- Lander, Alexander siehe Dobbie 1646.
- Landin siehe Groendahl 331.
- Landois. Ausmittelung von Kohlenoxydgas im Blute 2255.
- Landolt, H. Aenderungen des Gesammtgewichts chemisch sich umsetzender Körper 1; Dampftensionen der Fettsäuren 33.
- Landsteiner, K. siehe Bamberger 1910.
- Lane, Nathaniel J. Analyse von Fetten und Oelen 2177.
- Lang, L. Bestimmung des Stickstoffs im Leuchtgas 2066.
- Lang. Bestimmung des Fettgehalts der Milch nach Weiss 2196.
- Langbein siehe Stohmann 1015.
- Langenbeck, Karl. Töpferindustrie in den Vereinigten Staaten 532.
- Langley, J. W. Normen für die Analyse von Eisen und Stahl 2098.
- Lapeyre, V. siehe Roubertie 446.
- Lapraik, W. Absorptionsspectra einiger Chromverbindungen 565.
- Laurie, A. P. Volumetrische Bestimmung des Bleies 2142.
- Lauth, Charles. p-Dimethylamidobenzoëssäuren 1277.
- Laves, E. Verwendung von Baryumhydroxyd in der Butteranalyse 2205; quantitative und qualitative Zuckerbestimmungen mittelst Phenylhydrazin 2221.
- Lea, Carey. Natur gewisser Lösungen und eine neue Methode zur Untersuchung derselben 50; photochemisches Verhalten des Chlorsilbers 132; endotherme Reactionen und mechanischer Druck 209; Bemerkungen über Silber 497; Bemerkungen über Silberchlorid 500.
- Lébédeff, N. Darstellung von Aluminiumlegirungen 522; Gewinnung von Metallen aus ihren Silicaten 541.
- Le Bel. Dimorphismus des Chlorplatinats von Dimethylamin 915.
- Le Blanc, M. Elektromotorische Kräfte der Polarisation 174.
- Le Boulenger, P. siehe Brochet 1022.
- Lecco, Marco T. Verwendung der Bleiröhren für Wasserleitungszwecke 291.
- Le Chatelier, H. Dissociation von Calciumplumbat 215.
- Lecoq de Boisbaudran. Untersuchungen über das Samarium 512.
- Ledebur, A. Ueber Manganstahl 544; Bestimmung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs 2098; Rothe's Verfahren der Trennung des Eisens von anderen Körpern 2115.
- Lederer. Fabrikation von Alkalien 446.
- Leduc, A. Neues System der Atomgewichte 7; über die Dichte der Luft 9; über die Dichte einiger Gase und die Zus. des Wassers 9.
- Léger, E. Ueber das Benzoylcinchonin 1631; siehe Jungfleisch 1635.
- Lehmann, K. B. Toxikologische Bedeutung des Kupfers 492.
- Lehmbeck und Mecke. Selbstthätige Spiritusgebläselampe 253.
- Lehner, Victor siehe Smith 573.
- Leicester, James. Einwirkung von Chinonen auf m-Nitranilin und Nitro-p-toluidin 1502.
- Leidié, E. siehe Joly 16.
- Leighton, A. E. siehe Hannay 720.
- Leins, Heinrich siehe Brunner 2248.
- Lejeune siehe Ducretet 199.
- Lellmann, Eugen und Haas, Joh. Reduction von Dinitrokörpern in alkalischer Lösung 1133.
- Lellmann, Eugen und Hailer, Rich. Ueber einige amidirte Amidinbasen 1162.
- Lellmann, Eugen und Schliemann, J. Die Affinitätsgrößen der Säuren 160.
- Lemberg. Mikrochemischer Nachweis des Eisens 2114.
- Lemoine, George. Zersetzung der Oxalsäure durch Wärme in Gegenwart von Ferrisalzen 228.
- Lengfeld, Felix und Stieglitz, Julius. Abkömmlinge von Stickstoffhalogenverbindungen, erste und zweite Mittheilung 935.

- Lengyel, Béla v. Ein neues Kohlenstoffsulfid 803.
- Lenoble, E. Ueber die Reaction der Cuprisalze 493.
- Lenormand, C. und Moissan, H. Ueber Ferrichlorbromid 549.
- Lenz, W. Reaction von Cocain- und Pilocarpinsalz mit Oslomel 2251.
- Lenzfeld, F. und O'Neill, E. Untersuchung californischen Petroleums 615.
- Leonhardt, A. und Co. Ueberführung von Rhodaminfarbstoffen in gelbere Farbstoffe durch Oxydationsmittel 1884.
- Leonhardt, Norman. Nachweis von Nitronaphtalin in Mineralölen 2156.
- Leove, Carl siehe Spilker 443.
- Lepercq, G. Reaction des Brompropionsäureäthylesters mit Natriumnitrit 688.
- Lepierre, Charles. Atomgewicht des Thalliums 12.
- Lépine, R. Peptische und verzuckern- de Wirkung von Blut und Organen 1999.
- Le Roy, G. A. Industrielle Bestimmung der Borsäure in den Boronatrocalciten 2095.
- Le Royer, A. siehe Duparc 612.
- Lescoeur, H. Reinigung arsenhaltigen Zinks 478.
- Lesinsky, J. siehe Jannasch 404, 2138, 2144.
- Le Sueur, E. A. Albuminscheidewand für elektrolytische Zellen 192.
- Letac und Vivien. Kalk und Mörtel 467.
- Leuch, E. Berechnung von stattgefundenener Abrahmung und Wasserzusatze zur Milch 2191.
- Levi, E. Diäsonitrosobromisosafröl 1219.
- Levis, H. R. Elektrolytische Verarbeitung von Zinkblende 477.
- Levy, L. Alkoholische Gährung der Erdäpfel 2006.
- Lewinski, M. siehe Schroeter 972.
- Lewkowitsch, J. Ueber Glycerin 2159; Untersuchung von Fetten 2173.
- Lewy, M. Verhalten von Cocain gegen Borax bei Gegenwart von Glycerin 1646.
- Ley, H. Jodwismuthverbindungen des Hexamethylenamins 930.
- Leybold, W. Gasreinigung in England 613; Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen 2207.
- Lidow, A. Ueber die Elaidinreaction 719, 2175; Löslichkeit von stearinsäurem und palmitinsäurem Blei in Aether 720; Fähigkeit der ungesättigten freien Fettsäuren, das Salpetrigsäureanhydrid zu binden 720.
- Liebermann, C. Zur Theorie der Beizenfärbungen 610; Additionen von Natriumalkylat 759; das optische Drehungsvermögen des Zimmtsäuredibromids 1304; neue Synthese der Alloximmsäure 1311; über Krystallthiophen 1678; siehe Fischer 865.
- Liebermann, C. und Bistrzycki, A. Einwirkung von Ammoniak und Hydrazin auf Opian- und Phthalaldehydsäure 1939.
- Liebermann, C. und Finkenbeiner, H. Optisch actives Zimmtsäuredichlorid 1304.
- Liebermann, C. und Hartmann, A. Ueber die optisch activen Zimmtsäuredibromide 1304.
- Liebermann, C. und Kühling, O. Untersuchungen über das Hygrin und Darstellung von Hygrinoxim 1647.
- Liebermann, C. und Sachse, H. Truxillsäuren 1363.
- Liebermann, Leo. Ueber das Lecithalbumin 1977; chemische Vorgänge bei der Harnsecretion 2039.
- Liebermann, Leo und Bittó, Béla v. Nucleinsäure 1984.
- Liebermann, Leo und Bugarszky, St. Theorie der wässerigen Lösungen von Salzgemischen 57.
- Liebermann, Leo und Székely, S. Neue Methode zur Bestimmung des Fettgehalts der Milch 2194.
- Liebreich, Oscar. Adeps lanae, ein unvollkommen gereinigtes Wollfett 2185.
- Liebscher. Beitrag zur Stickstofffrage 324.
- Liebschütz, Morton. Bestimmung des Nitroglycerins im Dynamit 2160.
- Liechti, L. und Hummel, J. J. Beizen von Wolle mit Chrom 1991.
- Liesegang, R. E. Photochemisches Verhalten der Rhodan-, Chrom-, Wismuth-, Molybdän- und Wolframverbindungen 133; ein neuer Photo- lyt 133; lichtempfindliche Substanzen 134, 136; lichtempfindliche Molybdänverbindungen 135; lichtempfindliche Farbstoffe 135; Photochemie des Vanadins 137; Photochemie des Antimons 138; Positivverfahren mit

- Chromaten 138; Druckverfahren mit Zinnsalzen 138; physikalische Entwicklung 140; ein System der Entwickler 141; Zweck des Natriumsulfits beim Entwickeln 142; saure Entwickler für Bromgelatine 142; ein neues Fixirmittel 143; die Vergilbung von Silberbildern 144; Tönen 144; Tönen und Fixiren 145.
- Lieunigh, Frode. Methode zur Bestimmung von Alkaloiden 2246.
- Likiernik, A. siehe Schulze 944.
- Lilienfeld. Farbenreactionen des Mucins 1978.
- Lilienfeld, Leon. Chemie der Leukocyten 2034.
- Liljenström, Gottfried. Methode, Alkaloide aus Extracten abzuscheiden 2246.
- Limpach, Leonhard siehe Hodgkinson 1110, 1187.
- Lindemann und Motteu. Trennung und volumetrische Bestimmung des Bleis 2140; Untersuchung auf Alkaloide, Saccharin und Salicylsäure 2247.
- Lindet, L. Phosphatkreide 359; Industrie der Phosphate und Superphosphate 360; Bildung der höheren Alkohole bei der Gährung durch fremde Organismen 2005.
- Lindner, Rudolf. Isomere Benzyl-derivate des Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamins 1135.
- Linebarger, C. E. Existenz von Doppelsalzen in Lösungen 105; über Mangansulfathydrate 536; Löslichkeit des Triphenylmethans in Benzol 1031.
- Ling, Arthur R. und Baker, Julian L. Halogenderivate des Chinons. Derivate des Chinhydrons 1506.
- Linow, E. siehe Michaelis 1106.
- Lintner, C. J. Entstehung von Dextrose aus der Stärke durch fermentative Prozesse 1996.
- Lintner, C. J. und Düll, G. Abbau der Stärke unter dem Einfluß der Diastasewirkung 891.
- Lippert, Walter. Zersetzung der Aether durch Wasserstoffsäuren 664.
- Lippmann, Edmund O. v. Soxhlet's neues Raffinationsverfahren 874; kleinere Mittheilungen. Ueber ein Zersetzungsproduct des Zuckerkalkes 877.
- Lippmann, Ed. und Fleisner, F. Ueber Isochinin und Nichin 1622; über das Pseudocinchonin 1631; über Allocinchonin 1632.
- Lissenko, K. J. Einfluß der Stärke der Säure, welche zur Reinigung der Naphtaöle diente, auf die photometrischen Eigenschaften derselben 619.
- Lissenko, K. und Stepanow, Al. Ueber die sogenannte alkalische Probe der Naphtaproducte 2153.
- List, O. siehe Meyer 1715, 1718.
- Liveing und Dewar. Brechungsindices von flüssigem Stickstoff und flüssiger Luft 322.
- Ljubawin, N. Zu den Abhandlungen von Jegorow über Diastase 1998.
- Lobry de Bruyn, C. A. Ueber Methyl- und Aethylalkohol 645; Darstellung des o-Dinitrobenzols 1080; Analyse des Phosphorzinns mit Hülfe von flüssigem Brom 2077; Analyse von mit Mineralöl gemischtem Spermacetöl 2182.
- Lobry de Bruyn, C. A. und Franchimont, A. P. N. Krystallisierte Ammoniakderivate von Kohlehydraten 867.
- Locke, James siehe Jannasch 404.
- Lockhart, A. E. siehe Gattermann 1677.
- Loczka, Josef. Kenntniß der chemischen Constitution des Pyrits 549.
- Lodter, W. siehe Bamberger 1037.
- Löndahl, Hjalmar. Luftsandbad 257.
- Lösekann siehe Mercklin 441.
- Loew, Ed. siehe Engler 1286.
- Loew, O. und Bokorny, Th. Chemie der Proteosomen 2024.
- Loewenherz, R. Ueber die Diphenyl-tetracarbonsäure 1400.
- Loewy, R. Derivate des Tetramethoxyldiphtalyls 1401.
- Lohmann. Mehluntersuchung 2258.
- Long, J. H. Versuche über amerikanisches Terpentintöl 1554.
- Lonnes, C. Apparat zum Trocknen bei beliebiger constanter Temperatur im luftverdünnten Raume 260.
- Looff. Prüfung der Salpetersäure auf Jodsäure 2055.
- Looff, Emilius. Ueber neue Holzölbestandtheile 830.
- Loomis, E. H. Exacteres Verfahren bei der Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen 81.
- Loose, A. siehe Krüfs 503, 511.
- Lopes, Soura. Nachweis des Cyanwasserstoffs 2206.
- Lorenz, N. v. Verhalten der Eiweißkörper gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure 1975; Fehlerquelle bei der

- Bestimmung von Phosphorsäure mit Magnesiamixtur 2085.
- Lorenz, Richard. Glühofen für sehr hohe Temperaturen 256; Kohlenstoffbestimmung im Stahl 2100.
- Lorenz, R. und Heusler, Fr. Ueber die Flüchtigkeit des Mangans 535.
- Lorenzen, Jul. siehe Bamberger 1708.
- Loring Jackson siehe Jackson 1081.
- Louis, Henry. Spezifisches Gewicht von Gold in Goldailberlegirungen 588.
- Lovén, J. M. Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pyrotraubensäure 808.
- Low, Albert H. Technische Bestimmung von Mangan in Erzen 2122; technische Bestimmung des Bleies 2140; siehe Schulz 2132.
- Luckow, C. Titration von unterschwefligsaurem Natrium mit übermangansaurem Kalium 2049, 2065.
- Lüder, Hugo. Hexametaphosphorsäure Salze 361.
- Lüdtke, H. Eigenschaften verschiedener Silbermodifikationen 498.
- Lüdy, Fritz. Sumatrabenzö und ihre Entstehung 1259.
- Lüdy, F. und Tschirch, A. Sumatrabenzö und ihre Entstehung 1567; Studien über die Siambenzö 1568; die Handelsorten der Benzö und ihre Verwerthung 1568.
- Lüpke, R. Versuche über Lichtabsorption 276; Versuche über Verbrennung 278; Demonstration chemisch-technologischer Prozesse 281.
- Lürmann, F. W. Fortschritte in Koksofenrichtungen zum Zweck der Gewinnung der Nebenerzeugnisse 392.
- Luft, G. Reduktionsgleichungen der nach Wein bestimmten Maltose und Dextrose 2226.
- Luginin und Kablukoff. Wärmeentwicklung bei der Verbindung des Broms mit einigen ungesättigten Körpern der Fettreihe 632.
- Lumière, A. und L. Photographische Eigenschaften der Ceriumsalze 132; Druckverfahren mit Kobaltsalzen 139.
- Lumière, Aug. und Seyewetz, A. Einwirkung von Natriumsulfit auf die Salze der Amidophenole. Neue Darstellung der Amidophenole aus den Salzen 1178; Salze des Diamidophenols (1-2-4) und des Triamidophenols (1-2-4-6) 1179.
- Lunge, G. System für Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen 247; natürliche Soda 442; Formel des Chlorkalkes 464; gasvolumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl und Eisen 2099.
- Lunge, G. und Bachofen, F. Spezifische Gewichte von Chlorkalklösungen 465.
- Lunge, G. und Pret, C. Darstellung von Chlor mittelst Braunstein und Salpetersäure 300.
- Lussana, S. Einfluss der Temperatur auf die Concentrationselemente 166; thermoelektrische Wirkung von Elektrolyten 167.
- Luther, R. Ableitung des Mendeleeffschen Ausdehnungsgesetzes 33; Aenderung des Gefrierpunktes bei Lösungen 76.
- Lutze, F. siehe Freund 1409.
- Luxembourg, K. siehe Michaelis 1955.
- Luzi, W. Graphit und Graphitit 388; Berichtigung zu einer Abhandlung von H. Moissan 390; Ursache der schwarzen Farbe der Steinkohlen und Anthracite 392.
- Lwoff, Al. Ergänzung der Lunge'schen Tabellen zur Reduction von Gasvolumen für verschiedene Drucke 2050.
- Lyte, Farnham Maxwell. Gewinnung von Blei durch Elektrolyse 480.
- Lyte, F. M. und Steinhart, O. J. Herstellung von Chlor aus den Rückständen der Ammoniak sodafabrikation 300.
- M., E. Schwefelbestimmung nach der Brommethode 2064.
- Maas, Philip siehe Smith 13.
- Maassen, Albert siehe Petri 2018.
- Mac Coy, H. N. siehe Stone 659, 820.
- Mac Elroy, K. P. und Bigelow, W. D. Anwendung von Eosin zum Färben von Tomaten 2196, 2263.
- Mc Elroy siehe Krug 826.
- Macfarlane, Thomas. Anwendung von Chrysofilfaser bei der Untersuchung organischer Substanzen 2151.
- Macfarlane, W. und Wilson, A. Schnelle Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl 2077.
- Mac Gregor, J. siehe Frankland 42, 742, 2011.
- Mach, H. Abietinsäure 1312.

- Mac Killop, Mrs. siehe Pendlebury 236.
- Maclaurin, R. O. Auflösung von Gold in einer Lösung von Cyankalium 587.
- McLeod, Shenstone, Ramsay und Cundall. Einfluss dunkler Entladungen auf Sauerstoff und andere Gase 208.
- Mc Mahon, C. A. Mikrochemische Analyse der gesteinsbildenden Mineralien 2044.
- Macnair, D. S. Trennung des Jods von Chlor und Brom 2055.
- Macwilliam, J. A. Albumosefällung 1989.
- Märcker, M. Directe Bestimmung des Stickstoffs in Chilisalpeter 2074; Untersuchung der Thomasphosphate nach dem Schwefelsäure- und Salzsäureaufschließungsverfahren 2083; Untersuchung eines Superphosphats und einer reinen Phosphorsäurelösung 2085.
- Mager, Hugo. Ueber die Constitution des Suberons und über die Ringketone der Pimelinsäure und Azelainsäure 831.
- Maggiora, Arnoldo. Analyse des Käses 2256.
- Magnani, Fr. Einwirkung des Chlorschwefels auf Acetylaceton 836.
- Magnanini, Gaetano. Osmotischer Druck 48; Farbe der Ionen 162; Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen organischer Säuren 184; Einwirkung von Acetylaceton auf Bromaceton in Gegenwart von Natriumalkoholat 835, 1680.
- Magnanini, G. und Bentivoglio, F. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen der Salze organischer Säuren in Gegenwart von Borsäure 516; Absorptionsspectra einiger Chromoxalate der violetten Reihe 565.
- Magnus-Levy, A. Einwirkung von Formaldehyd auf Benzolsulfonamid 1089.
- Mahlke, A. Thermostat für Temperaturen zwischen 50 und 300° 256; Correctur der Thermometerablesung 272.
- Mahon, R. W. Zinnchlorürmethode für Eisentitrirung 2115; Wirkung von Platin in Eisenlösungen 2116.
- Mai, J. siehe Jannasch 2125.
- Majert, W. und Schmidt, A. Piperazine 925.
- Malagoli, Riccardo. Elektrolyse mit Wechselströmen 197.
- Manasse, O. Ueber die Umwandlung des Nitrosocampfers in Campfersäureimid und über Campherdioxime 1536; siehe Claisen 1444, 1536.
- Manent. Fabrikation von Bleiweiß 482.
- Mangato, E. siehe Comboni 2052.
- Mangin, Louis. Anwendung von Rutheniumroth in der Pflanzenanatomie 591.
- Mann, C. Absorptions- und Waschapparat 248.
- Mansfeld, M. Dialyse des Honigs 2224; siehe Neuburger 2224.
- Maquenne, L. Bereitung des Acetylen 624; Zusammensetzung des Honigthaus 905; Nomenclatur der Harnstoffderivate 961; Identität des Kohlenwasserstoffs  $C_7H_{14}$ , abstammend vom Perseil oder der Harzessenz, mit Heptanaphten (Methylcyclohexan) 1018.
- Maquenne, Verneuil und Taine. Verfahren zur Herstellung von Dijodacetylen und von Tetrajodacetylen 634.
- Marais, J. T. siehe Thiele 1733.
- Marchesini, G. Einwirkung von Halogenketonen auf Thioharnstoff und auf Ammoniumthiocarbamat 1725.
- Marchetti, G. Hydrirung von Pyrazolbasen durch Natrium und Alkohol 1690; über die Abhandlung von Buchner über die 3-5-Dicarbopyrazolsäure 1696; siehe Balbiano 1688, 1689.
- Marchis, L. Siedepunkte der Gemische von Aether und Wasser 76.
- Marchlewski, L. Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Links-Weinsäure-Molekeln 56; Existenzfähigkeit der salpetrigen Säure in wässriger Lösung 341; Constitution von Rubiadinglucosid und Rubiadin 1577; Constitution der Glucose und der Glucoside 1578; kritische Studien über Schwefelbestimmungsmethoden 2062; siehe Schunck 1572, 1590.
- Marckwald, W. Amido- und Nitroderivate des Pyridins 1757; über die Constitution der Ringsysteme 1791.
- Marckwald, W. und Ellinger, Al. Ein Derivat des Amidocetals 1089.

- Marcusson, Julius. Spaltungen in der Thiophenreihe 1676; siehe Meyer 1715.
- Mariani, Giovanni. Reducirende Wirkung ranziger Fette und des Schweineschmalzes auf Silbernitrat 2180.
- Marillier siehe Ryan 748.
- Markl, A. K. Reitersicherung 271.
- Markownikoff, W. Bereitung und Eigenschaften der Korksäure 757; Untersuchung des Suberons 832.
- Markownikoff, W. und Reformat-sky, A. Bulgarisches Rosenöl 1562.
- Marouby. Bestimmung der Farbstoffe im Wein 2165.
- Marpmann. Ein neues Rohkresol des Handels in alkalischer Lösung 1186; Untersuchungen echter ätherischer Öle 1560.
- Marsh, J. E. und Gardner, J. A. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphen 1557.
- Marshall, W. siehe Purdie 770.
- Martelli, Domenico. Rückstände der Olivenextraktion 2028.
- Martin, Louis Emile. Darstellung von Ferrosulfat 552.
- Martini, T. Uebersättigung des Natriumsulfats 105.
- Martino, F. W. Ueber Herstellung von Legirungen 556.
- Martius, G. Quantitative Salzsäurebestimmung des Mageninhaltes 2036.
- Martz, Ed. siehe Haeussermann 1355.
- Mason, A. Apparat zur ununterbrochenen fractionirten Destillation 264.
- Mason, Arthur T. Darstellung von Mono-, Di- und Tribenzylamin 1132; Piazinderivate 1876.
- Mason, Arthur T. und Dryfoos, L. A. Condensationsproducte von Aethylendiamin und Acetessigsäurederivaten 942; Piazinderivate 1876.
- Mason, Arthur T. und Winter, Good-latte R. Synthese von Piazinderivaten. Einwirkung von Benzylamin auf Phenacylbromid 1884.
- Massau, C. siehe Claus 1790.
- Massol, M. G. Lösungswärme und Neutralisationswärme der Camphersäure 129.
- Masson. Wirksame Bestandtheile der Bryoniawurzel 1570.
- Mathäus, S. Gewinnung von Spiritus aus Torf 647.
- Matignon, C. Untersuchungen über die Harnstoffderivate der Säuren mit einem und zwei Kohlenstoffatomen 963; thermochemische Untersuchung der Ureide 964; über ein neues Oxalylmalonyldiureid 977; polybasische Ureide und Harnsäure 983; siehe Berthelot 641, 741.
- Matras u. Co. siehe Curchod 1319.
- Mattheus und Noad. Fabrikation von Bleiweiß 483.
- Matthey, Edward. Metallurgie des Wismuths 378.
- Maull, Carl siehe Rupe 765.
- Maumené, E. J. Allgemeine Theorie der chemischen Wirkung 240; neues Kaliumhydrat 451; Darstellung von Silberformiat 681; Barytbrechweinstein 790; Darstellung der Schleimsäure durch Oxydation des arabischen Gummis 799; Phosphoralbuminate 1977.
- Mautraud, C. Cari siehe Berg 347.
- Maxwell, W. Kreislauf des Phosphors in der Natur und die biologische Function des Lecithins 354.
- Mayer, Adolf. Bestimmung des Schmelzpunktes von Butter 2201.
- Mayer, Friedrich siehe Witt 1932.
- Mazzaron, G. Ueber asymmetrischen Dibenzylthioharnstoff 1127.
- Mecke siehe Lehmann 254.
- Meerburg, J. H. Permeabilität von Niederschlagmembranen 48.
- Meimberg, F. siehe Bamberger 1096.
- Meister, Herbert. Darstellung von m-Oxyvitinsäure-Diäthyläther 1399.
- Meldola, R. Einwirkung von salpetriger Säure auf 1- $\alpha$ -Amido-2- $\beta$ -naphthol 1514.
- Meldola, R. und Burls. Notiz über eine m-Azoverbindung 1929.
- Meldola, R. und Forster, M. O. Darstellung von Dinitro- $\alpha$ -naphthylamin aus den Acetyl- und Valeryl-derivaten 1143.
- Meldola, R., Hawkins, Ernest M. und Burls. Azokörper der Orthoreihe 1928.
- Meldola, R. und Streatfield, F. W. Peridivate des Naphtalins 1073.
- Meldrum, A. Conservirung des Spiritus aetheris nitrosi 676.
- Menozzi, A. und Appiani, G. Einige Derivate der Glutaminsäure 949.
- Menozzi, A. und Pantoli, A. Umwandlungsproducte der normalen  $\alpha$ -Amino-(Amido)-valeriansäure 943.

- Menozzi, A.** siehe Körner 978.
- Mente, Adolf.** Pneumatischer Wasserstandsanzeiger 252.
- Mente.** Studien über reines Wollfett 2187; Nachweis von fremden Fetten im Wollfett 2187.
- Merck, E.** Darstellung der Acetyl- bezw. Propionylverbindungen der p-Oxyphenylurethane 1184; Darstellung von p-Monobrom-m-oxybenzoesäure 1327; Hydrastinum bitartaricum crystallisatum 1411; Champacol 1541; Adonit, ein krystallisirender Körper aus Adonis vernalis 1579; Beziehungen zwischen Atropin, Apotropin und Belladonnin 1605; zur Kenntniss des Hyoscyamins 1606; über Pseudo-hyoscyamin 1607; Berberin carbonicum crystallisatum 1608; Alkaloide aus Corydalis cava 1646; Veratrinum crystallisatum 1664.
- Merklin und Lösekann.** Reinigung des Chlornatriums 441.
- Mertons, K. H.** Einfluss des Calciumchlorids auf die Fällung von Blei als Sulfid 483.
- Merz, V. und Paschkowesky, S.** Neue Bildungsweise secundärer aromatischer Amine 1097.
- Meslans, Maurice.** Geschwindigkeit der Esterbildung von Flußsäure 225; Messung der Dichte der Gase für industrielle Zwecke 269; Bestimmung des Fluors in brennbaren Gasen 2052.
- Mesnard, Eugène.** Intensitätsmessung von Riechstoffen 275 Vertheilung der fetten Oele bei der Keimung 714; Riechstoffe der Orchideen 1563.
- Messel.** Darstellung von Sulfonsäuren und Sulfonen 812.
- Messel, Gewerkschaft bei Darmstadt.** Abscheidung von hydroxylirten organischen Körpern aus wässerigen Lösungen 1167.
- Messinger und Kehrmann, F.** Darstellung von neuen stickstoffhaltigen Basen aus Brenztraubensäure und alkylirten o-Diaminen 1159.
- Messinger, J.** siehe Kehrmann 1506, 1835, 1894.
- Metcalf, W. V.** Zersetzung von Diazokörpern. Reaction gewisser Alkohole mit p-Diazo-m-toluolsulfonsäure 1907.
- Metzner, R.** siehe Ditte 172.
- Meulenhoff, J. S.** Ueber einige Oxäthyl- und Vinylverbindungen 1663.
- Meunier, J.** Ueber die Graufärbung des Zuckers 550.
- Meyenburg, F. v.** Synthese von  $\alpha$ -Phenylindoxazen aus o-Amidobenzophenonoxim 1703.
- Meyer, Arthur.** Bestimmung des Emetingehaltes in der Radix Ipecacuanhae 2252.
- Meyer, Franz.** Schwefelbestimmung in regenerirter Gasreinigungsmasse 2062.
- Meyer, L.** Luftthermometer 98.
- Meyer, Lothar.** Spectrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen 161; Köhnlein'sche Darstellung der Paraffine 613; Magnesiumdiphenyl 1969.
- Meyer jun., Loth.** Zur Kenntniss des Phenazons 1840.
- Meyer, Richard.** Verbindungen der Phtalsäure mit den Phenolen 1385.
- Meyer, Richard und Saul, Erich.** Das Hydrol des Xanthons 1257; Verhalten des Phenylhydrazins zu Lactonen 1945.
- Meyer, Theodor.** Phosphorsaures Kali als Dünger 358.
- Meyer, Victor.** Explosionstemperaturen von Gasgemischen 230; Herrn C. Willgerodt zur Antwort 1072; über raumisomere Hydrazine 1962; siehe Altschul 648; siehe Askennasy 1064; siehe Bodenstein 213; siehe Hartmann 1269; siehe Freyer 231.
- Meyer, Victor, List, O., Marcusson, J. und Bone, W. A.** Ueber die Indoxazengruppe 1715.
- Meyer, Victor und Münch, A.** Verfahren zur Ermittlung der Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische 230.
- Meyer, Victor und Riddle, Walther.** Schmelzpunkte anorganischer Salze 96.
- Meyerhoffer, W.** Knicke der Hydrattheorie 85; über eine Regel bezüglich der gesättigten Lösungen bei Doppelsalssystemen 209.
- Michael, Arthur.** Neuerungen an Laboratoriumsapparaten 266; Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester 1921.
- Michael, B.** Ueber p-Xylidin 1137.
- Michaelis, A.** Ueber die Thionylamine 908; Thionylamine der aromatischen Reihe 1101; Einwirkung



- der Chloride zweibasischer Säuren auf Phenyl- und Tolylylhydrazin 1944.
- Michaelis, A. und Hermens, R. Das cyclische Hydrazid der Bernsteinsäure 1892.
- Michaelis, A. und Jakobi, W. Die Thionylamine ungesättigter Basen und über Thionylpropylamin 912.
- Michaelis, A. und Lampe, O. Einwirkung von Natriumphenylhydrazin auf Trimethylenbromid 1691.
- Michaelis, A. und Linow, E. Einwirkung des Thionylchlorids auf die Homologen des Benzylamins 1106.
- Michaelis, A. und Luxembourg, K. Derivate des unsymmetrischen Allylphenyl- und Allyltolylylhydrazins 1955.
- Michaelis, A. und Schröter, G. Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin und dessen Homologe 1106; über das Thionylbenzylhydroxylamin und den Dibenzyl oxyhydratstoff 1136.
- Michaelis, A. und Schulze, G. Darstellung und Eigenschaften der *n*-Oxychloride der aromatischen Amine 1109.
- Michaelis, A. und Siebert, H. Einwirkung von Thionylchlorid auf Säureamide 995.
- Michaelis, A. und Storbeck, O. Die Thionylamine der aliphatischen Reihe 911; Thionyl-diäthylhydrazon 911; Einwirkung des Thionylchlorids auf Benzylamin 1105.
- Michaelis, L. Bromirung der aromatischen Hydrazine 1952.
- Michaelis, Wilhelm. *Involuta latet in alto veritas* 531.
- Micheel, J. W. Verbesserungen an Hebern 252.
- Michel, L. Krystallisation von Mennige und Bleisuperoxyd 481; Krystallform des neutralen Natriumuranats 586.
- Michel, O. Ueber die Stickstoffwasserstoffsäure und die Azimide 1922; siehe Nölting 1921, 1922.
- Michel, O. und Grandmougin, E. Einwirkung von Ammoniakgas auf einige Superoxyde 328; *m*-Nitro-o-kresol (Nitro-4-methyl-1-benzol-2) und Derivate desselben 1186.
- Micko, Karl. Modification der Kreis'schen Methode der Butterprüfung 2204.
- Mierau, F. Nachweis fermentativer Prozesse bei reifen Bananen 2226.
- Mijers, J. Formel des Chlorkalkes 463.
- Millar, J. H. siehe Tilden 1921.
- Miller, W. v. und Münch, Gustav. Anlagerung von Blausäure an Acetoxim 941.
- Miller, W. v. und Osthelder, Franz. Amidoxyl-*n*-valeriansäure 941.
- Miller, W. v. und Plöchl, J. Amidooxylsäuren 940.
- Miller, W. v. und Rohde, G. Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes 1230.
- Miller, W. v. und Schneefuss, Aug. Ueber  $\alpha$ -Amidoxylcaprylsäure 942.
- Miller, W. v. und Slepjan, Al. Amidoxylisobutyllessigsäure 942.
- Milliau, Ernest. Die Methoden der Prüfung von Fetten und Oelen 2172; Reinheitsprüfung von Coprah- und Palmöl 2182.
- Mills, E. J. siehe Barr 998.
- Milojkovic, D. Wassergehalt der Calciumsalze von Bernsteinsäure und Methyläthyllessigsäure 753.
- Minguin, J. Bromalbornylate 1525.
- Minunni, G. und Ortoleva, G. Constitution der Amidoderivate des Hydroxylamins 1266; über Benziloxime 1482.
- Miolati, A. Rhodanacetamid und Isothiohydantoin 975; Parafuchsin 1242; Darstellung von Merkaptothiazolen 1725; siehe Hantzsch 1334, 1336; siehe Werner 424, 560, 597.
- Mitchell, C. A. Darstellung von schwarzem Antimontrisulfid 376.
- Mitscherlich, A. Erzeugung von Gerbmitteln, Klebstoff und anderen Stoffen durch Osmose der Sulfätzellstofflaugen 890.
- Mittelman, B. Reinigung der Zuckersäfte durch pulverförmiges Kalkhydrat 875.
- Mittelmeier, H. siehe Scheibler 892, 895.
- Modica, Orazio. Umwandlung des Aesculins im Organismus 1570.
- Möhlau, Richard. Färben von Quarzsand mit Azofarbstoffen 400.
- Möhlau, R. und Berger, R. Darstellung der beiden Phenyl-naphtaline 1041; Einführung der Phenylgruppe in cyclische Verbindungen mittelst Diazobenzol 1048.
- Möhlau, Richard und Fritzsche, E. Neue Bildungsweise von Acridin-farbstoffen 1818.

- Moeller, Guido. Molekulargewicht der Persulfate und Permolybdate 315.
- Mörk, F. Prüfung des Wasserstoffhyperoxydes 2061.
- Moerk, F. X. Bestimmung von Vanillin 2241.
- Mörner, Carl Th. Ueber eine im Hühnereiweiß vorkommende Mucin-substanz 1978; Proteinsubstanzen in den lichtbrechenden Medien des Auges 2029.
- Möslinger siehe Halenke 791.
- Mohl siehe Claus 1800.
- Mohrberg, C. Cephalanthin 1580.
- Moissan, Henri. Elektrischer Ofen 198; elektrischer Ofen mit beweglichen Elektroden 198; Darstellung von Chrom und Mangan bei hoher Temperatur 200; Verflüchtigung von Kieselsäure und Zirkon und ihre Reduction durch Kohlenstoff 201; Darstellung von Wolfram, Molybdän und Vanadium im elektrischen Ofen 201; Schmelzung und Verflüchtigung im Lichtbogen 202; Einwirkung hoher Temperatur auf Metalloxyde 205; Einwirkung des elektrischen Bogens auf Diamant, amorphes Bor und kristallisiertes Silicium 206; Darstellung von Kohlenstoff unter starkem Druck 379; Meteorit von Cañon Diablo 382; Eisen von Ovifak 383; Gegenwart von Graphit, Carbonado und mikroskopischen Diamanten in der blauen Erde vom Cap 383; Asche des Diamanten 384; neue Eigenschaften des Diamanten 385; Darstellung einer Varietät von aufblähendem Graphit 389; Darstellung und Eigenschaften des Siliciumcarbids 397; Darstellung von Uran bei hoher Temperatur 585; Bestimmung des Bors 2094; siehe Lenormand 549; siehe Poulenc 565.
- Moissan, Henri und Violle, Jules. Ein elektrischer Ofen 198.
- Moitessier, J. siehe Bertin-Sans 1981.
- Moldenhauer, C. Extraction des Goldes mittelst Cyankali 587.
- Molinari, E. Stereochemie oder Motochemie 604.
- Molisch, Hans. Nachweis von maskiertem Eisen 2112; Vorkommen und Nachweis des Indicans in der Pflanze 2254.
- Moll, Fr. siehe Nietzki 1213.
- Mond, Ludwig. Ueber Metallcarbonyl (Nickelcarbonyl) 560.
- Monfet, L. siehe Petit 2212.
- Monnet, P. und Barbier, Ph. Neue Quelle des Rhodinols 1524.
- Moody, Gerald T. Umlagerungen der Sulfonsäuren 1091.
- Moor, O. G. siehe Allen 2169.
- Moore, B. Geschwindigkeit der Krystallisation aus überkalteten Flüssigkeiten 99.
- Moore, George D. und O'Regan, D. F. Bildung von Chlor- und Brombenzoesäureanhydrid 1269; Bildung substituierter Benzophenone 1459.
- Moore, Thomas. Einwirkung von Reductionsmitteln auf Nickelkaliumcyanid 561; Oxydation von Kobaltkaliumcyanid 563; Untersuchung von Zinnstein 2106.
- Moraht, Hermann und Wischin, Karl. Zur Kenntniß des Osmiums 592.
- Morel, J. Hydrat des Kaliumchlorstannates 406; Dimorphismus des Bleinitrates 489.
- Morgan, J. J. siehe Parry 2119.
- Morpurgo, Giulio. Reactionen, welche das Sesamöl charakterisiren 2183.
- Morris, G. H. siehe Brown 2021.
- Morris, S. Herstellung von krystallinischer Thonerde 526.
- Morse, F. W. Trockenofen zum Trocknen im Wasserstoff 259.
- Motteu siehe Lindemann 2140, 2247.
- Moureu, C. Einwirkung von Acrylchlorid auf Alkohole und Phenole 688; Darstellung von Acrylsäure 697; Acrylsäureanhydrid 698; Substituirte Acrylamide 959; Acrylamid 960; Acrylnitril, Vinylecyanür (Propennitril) 1007; einige von der Acrylsäure derivirende Ketone 1451.
- Mourlot, A. Analyse einer vanadinhaltigen Steinkohle 586.
- Mügge, O. Ueber die Krystallform und Deformation von Kaliummanganchlorid 535.
- Mühlhäuser, Otto. Kohlenstoffverbindungen der Elemente 393; Carbide des Siliciums 398; Analyse von Siliciumcarbid 399; Carborundum 399; Technologie des Carborundums 399; über Borcarbid 514; Beiträge

- zur Geschichte der Fabrikation des Magdalaroths 1902.
- Müller. Ueber den chemischen Einfluß des Lichtes auf das Jodoform 688; Stickstoffbestimmungen 2075.
- Müller, A. siehe Töhl 1057.
- Müller, Carl. Eisenreaction mit Ferrocyankalium 2113.
- Müller, J. A. Extractbestimmung im Wein 2161; Bestimmung der fixen und flüchtigen Säuren des Weines 2162.
- Müller, K. Untersuchung der Kalidünger 2107.
- Müller, M. Heizflüssigkeit für Trockenschränke 258; Destilliraufsatz 264.
- Müller, Max und Ohlmer, Friedr. Beiträge zur Schnitzeltrocknung 874.
- Müller, P. Th. Phtalocyanessigäther 1402; siehe Hauser 1905.
- Müller, Rud. Zur Kenntniss der  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure 1307.
- Münch, A. siehe Meyer 230.
- Münch, Gustav siehe Miller 941.
- Müntz, A. und Coudon, H. Ammoniakalische Gährung der Ackererde 328.
- Muirhead, Archibald siehe Abel 960.
- Mulder, E. Eine von der Weinsäure abgeleitete Ketonyverbindung 792.
- Mullerus, Justinus. Elektrolytische Reduction von Indigo 1331.
- Mulliken, S. P. Eine neue Classe organischer Elektrothesen 193.
- Munroe, Charles E. Zusammensetzung gewisser moderner Schießpulver 2230.
- Munsche. Scheinbare Salicylsäure-reaction des isomaltoseichen Malz-auszuges der Caramel- und gewöhnlichen Farbmalze 2166, 2238.
- Murray, T. S. siehe Japp 1721, 1739.
- Musset, Franz. Anwendung des Schwefelkohlenstoffs in der Analyse 2042; Prüfung des Olivenöles auf Sesamöl 2184.
- Muthmann, W. Bemerkung über den rothen Phosphor 346; Reindarstellung von Rubidiumsätzen 455, 456; Darstellung von Baryummanganat 539.
- Mutteleit. Neue Darstellung von Camphoron 835.
- Myers, J. E. Volumenometer 269.
- Myers, W. S. siehe Collie 1223.
- Mylius, F. und Rose, F. Ueber die Einwirkung lufthaltigen Wassers auf Aluminium 523.
- Naccari, A. Osmotischer Druck 47.
- Nahnsen, G. Zur elektrometallurgischen Gewinnung von Zink 476.
- Namias, R. Alkalimetrische Bestimmung des phosphorsauren Magnesiumammoniums 2088.
- Napierski, B. siehe Bischoff 1830.
- Naquet, F. Gewinnung von Weinsäure aus Stärke, Dextrin oder Fruchtzucker durch Behandlung mit Salpetersäure in statu nascendi 789.
- Nasini, R. und Pezzolato, A. Verhalten von Nicotin in seinen Salzen und die Einwirkung von Alkohol auf dieselben 1772.
- Nastjukow, A. Colorimetrische Methode zur Analyse der Phosphorite 2088.
- Nathanson, F. Umlagerungen von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des  $\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrindens 1477.
- Natterer, K. Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeere 292.
- Nauhardt siehe Nieske 303.
- Nef, J. U. Acetessigester 731; über 1,8-Diketone 1470.
- Neger, Franz siehe Pechmann 781.
- De Negri und Fabris. Vegetabilische Öle 2173; Untersuchung von Ölen 2173.
- Neher, Fred. Methode zur Fällung des Arsens als Pentasulfid und zur Trennung desselben von Wismuth, Blei, Antimon etc. 2092.
- Neisse, Rud. Kresalole 1329.
- Neitzel. Titerstellung von Säuren mittelst Natriummetalles 2047.
- Neitzel, E. Colorimetrische Zuckerbestimmung 2225.
- Nencki, M. v. Synthese aromatischer Oxyketone 1458; Zusammensetzung des Hämatsins und Hämatorporphyrins 1982.
- Nencki, M. v. und Heyden, F. v., Nachfolger. Herstellung von Salolen 1320; Darstellung von Xylenolsalol 1320.
- Nencki, M. v. und Sieber, N. Zusammensetzung des russischen Nadelholztheers 1168.

- Neovius, O. Emissionsspectrum der Luft 151.
- Nernst, W. Osmotischer Druck zweier Lösungsmittel 73; Betheiligung eines Lösungsmittels an chemischen Reactionen 217.
- Nernst, W. und Hohmann, C. Bildung der Amylester aus Säuren und Amylen 226.
- Nessler, J. Beurtheilung der Weine auf Grund der chemischen Untersuchung 2161; Bestimmung des Extract- und Zuckergehaltes in jungen Weinen 2163.
- Neubauer, Hugo. Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode 2084.
- Neuburger, A. siehe Paal 1864.
- Neuburger, A. und Mansfeld, M. Hönle'sche Methode zur Untersuchung des Honigs 2224.
- Neufeld, C. A. Untersuchungen über Schweinefett und den Nachweis der gebräuchlichsten Verfälschungen desselben 2179.
- Neumann, Albert siehe Gabriel 1476, 1836; siehe Kossel 1984.
- Neumann, B. Nachweis des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens 2066.
- Neumann, J. siehe Frehse 2188.
- Neumann - Wender. Fehlerquellen beim Nachweis von Zucker im Harn 2209; Methylenblau zum Nachweis und zur Bestimmung von Zucker im Harn 2212.
- Ney, E. siehe Jacobsen 1914.
- Nibelius, A. W. Anordnung für Wasserbäder 257.
- Nickel, E. Graphochemisches Rechnen 282; graphochemisches System der Oxyde und Oxydcombinationen 282; Farbenreaction des Hydrazinsulfats auf Lignin 889; Farbenreaction zwischen Phenylhydrazin und Lignin 889; Farbenreactionen von Aminen und Aldehyden ohne Säurezusatz 1094; Farbenreactionen der Alkaloide mit Furfurol 1600; Nachweis von Mineralsäuren neben organischen Säuren durch Farbenreaction 2048.
- Nicola, Francesco. Derivate der Phenocole, des p-Amidophenetols und des Anisidins 1182.
- Nicolaieff. Bereitung von Bleiweiß durch Elektrolyse 482.
- Nicolas, Cl. Polysulfide im Mineralwasser von Barège 310.
- Nicolle, A. Bestimmung des Broms im Harn 2208.
- Niederstadt. Untersuchung von Chilisalpeter 2075.
- Niementowski, S. Synthesen der Chinolinderivate 1778; zur Kenntniss der Diazoamidverbindungen 1919.
- Nienhaus. Bildung der violetten Pflanzenfarbstoffe 1596.
- Nieske. Darstellung von Chloraten 303.
- Nietzki, R. und Moll, Fr. Dinitro-brenzcatechin und seine Ueberführung in Nitranilsäure 1213; Derivate des Phloroglucins 1225.
- Nietzki, R. und Prinz, Norbert. Zur Kenntniss der Azimide 1922.
- Nietzki, R. und Zehntner, Rudolf. Ueber Benzol- und Toluolazonaphthalin 1931.
- Nihoul, E. Bestimmung der Eisensalze auf jodometrischem Wege 2117; gewichtsanalytische Methoden zur Bestimmung reducirender Zucker durch alkalische Kupferlösungen 2222.
- Nisius, Johannes. Ueber die durch Gültigkeit der Fleischmann'schen Formel bedingte Beziehung zwischen dem specifischen Gewichte und dem procentischen Fettgehalte der Trockensubstanz der Milch 2191.
- Nissenson, H. Trennung des Bleies von Kupfer durch Elektrolyse 2143.
- Nissenson, H. und Büst, O. Ein elektrolytisches Laboratorium 191.
- Noad siehe Mattheus 483.
- Nölting, E. Beitrag zur Geschichte des künstlichen Moschus 1029.
- Nölting, E. und Michel, O. Directe Ueberführung von Aminen in Diazoimide durch Stickstoffwasserstoffsäure 1921; Einwirkung der Diazoverbindungen auf Hydrazine 1922.
- Noorden, C. v. Werth der Salzsäurebestimmungen im Mageninhalte 2038.
- Nordenskiöld, A. E. Ueber das Molekulargewicht der Gadoliniterde 508.
- Norwall, E. Konek v. siehe Skraup 1615; siehe Einhorn 1640.
- Nothnagel, G. Ueber das Muscarin 951.
- Novel, J. Löthverfahren für Aluminium 522.

- Noyes, A. A. Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen 219; Wasserstoffionenspaltung bei den sauren Salzen 220.
- Noyes, A. A. und Clement, A. A. Elektrolytische Reduction des Nitrobenzols in Schwefelsäurelösung 1080.
- Noyes, W. A. Nitrite einiger Amine 907.
- Nugues, A. Melassebildner 874.
- Nursey, Perry F. Unschädliche Fabrikation von Bleiweiß 481.
- Oberholtzer, Vickers siehe Smith 572, 574.
- Oddo, G. Ein neuer Sublimationsapparat 267; Darstellung der m-Phenyldiessigsäure und ihres Nitrils 1357.
- Oddo, G. und Ampola, G. Ueber einige gemischte Azoverbindungen 1930.
- Oechner de Coningk. Isomerie der Amidobenzoësäuren, Löslichkeitscoefficienten für verschiedene Säuren und Alkalien 1275; Löslichkeit der drei isomeren Amidobenzoësäuren in neutralen Lösungsmitteln 1275; Löslichkeitscoefficienten der drei Amidobenzoësäuren in Aether und Alkohol 1276; Studien über Ptomaine 1652.
- Oehler, R. Darstellung der Amidophenolsulfosäure 1197.
- Oehmichen, Richard. Edelmetallverluste während des Abtreibens in verschiedenen hohen Temperaturen 2147.
- Oettel, Felix. Ueber die Elektrolyse von Kupfersulfat und ein exactes Kupfervoltameter 192; elektrochemische Versuche 193.
- Offermann, H. Bestimmung des Rhodans im schwefelsauren Ammonium 2207.
- Ohlmer, Friedr. siehe Müller 874.
- Oliveri, Vincenzo. Verfälschung von Olivenöl 2181.
- Oliviero. Flüchtige Kohlenwasserstoffe des Baldrianöls 1560; siehe Bouchardat 1555, 2023.
- Ollendorf, A. Neue Eiweißproben 2216.
- Olzowski, K. und Witkowski, A. Optische Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs 287.
- O'Neill, E. siehe Lenzfeld, F. 615.
- Ordonneau, Ch. Das Calciumtartrat aus Rückständen der Weindestillation, seine Fabrikation und Bestimmung 790.
- O'Regan, Daniel F. siehe Moore 1269, 1459.
- Orlow, N. Pharmakochemie von Chelidonium majus 1615.
- Orndorff, W. R. und Hopkins, C. G. Zersetzung von Diazobenzolsulfat in Isoamylalkohol 1909.
- Orndorff, W. R. und White, J. Molekulargewicht von Wasserstoff-superoxyd und Benzoylsuperoxyd 293.
- Orndorff, W. R. und Young, S. W. Condensationsproducte des Acetons durch concentrirte Schwefelsäure 1030.
- Ortoleva, G. siehe Minnuni 1266.
- Osborne, Thomas B. und Voorhees. Clark G. Proteide des Weizenkorns 2024.
- Oser, W. siehe Bischler 1866.
- Ossowsky, N. P. Nachweis und Inversion des Rohrzuckers in Wein 870.
- Ost, H. Bestimmung des Fluors in Pflanzenaschen 2052.
- Osthelder, Franz siehe Miller 941.
- Ostwald, W. Thermochemie der Ionen 126; Leitung der Elektrizität durch Metalle 179; Dissociation des Wassers 220.
- O'Sullivan, J. Einwirkung von Hefe auf Rohrzucker 2006.
- Otto, Robert. Abhängigkeit chemischer Reactionen von der Gegenwart von Wasser 236; Reactionen des Jodbenzoldichlorids und des Jodobenzols 1060; Reindarstellung des Benzolsulfinsäure-Aethyläthers und p-Toluolsulfinsäure-Aethyläthers 1085; Anilide, Methylanilide und Aethylanilide der Benzol- und p-Toluolsulfonsäure; über Phenyl- und p-Tolylsulfonylsulfobenzid 1122.
- Otto, R. und Rössing, A. Beiträge zur Kenntniss der Sulfinsäureester 1086.
- Otto, R., Rössing, A. und Troeger, J. Einige der Reihe der Sulfonverbindungen angehörende Abkömmlinge des Naphtalins 1092.
- Otto, R. und Troeger, J. Constitution der Jodide aromatischer Sulfonsäuren 1089; Nichtexistenz der phenylunterschwefligen Säure von Stenhouse, nebst Notizen über eine

- Mono- und Disulfonsäure des Phenylsulfids und die Darstellung des sogenannten Bunte'schen Salzes 1198; Entstehung von Diphenylsulfonäthyläther und Ditolylsulfonäthyläther 1198.
- Otto, R. und Zuschlag, G. Verhalten der Sulfinsäureäther gegen Schwefelwasserstoff 1086.
- Ouvrard, L. Die Chlorosulfide des Arsens und Antimons 376; Jodosulfide des Arsens und Antimons 378.
- Overton, B. Ueber stereoisomere Phenyl- und Diphenylhydrazone 1959.
- Paal, O. Zur Kenntniss der untersalpitrigen Säure 338; über Chinazolinsynthesen 1861.
- Paal, C. und Koch, F. Synthese des 3-(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolins 1863.
- Paal, C. und Krückeberg, W. Synthese des 3-(n)-p-Chlorphenyldihydrochinazolins 1862.
- Paal, C. und Küttner, S. Synthese des 3-(n)-p-Phenetyldihydrochinazolins 1864.
- Paal, C. und Neuburger, A. Synthese des 3-(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolins 1864.
- Pässler, J. siehe Schroeder 1990.
- Paget, L. Lösungsmittel für Pyroxolin 888.
- Pagliani, St. Spezifisches Induktionsvermögen der Körper und die Refraktionsconstanten des Lichtes 207.
- Palladino, P. Ueber die löslichen Gummiarten 905; Caffearin 1651.
- Palmaer, W. siehe Ångström 298.
- Palmer, Arthur W. und Grindley, H. S. Oxydation von Pentamidobenzol 1307.
- Panfiloff, J. Pentahydrate des Jod- und Bromnatriums 298, 441..
- Panormoff, A. Ueber den Zucker in den Muskeln 898.
- Pantoli, A. siehe Menozzi 943.
- Papendieck, A. siehe Buchner 1686.
- Parizek, A. P. und Sulc, O. Anwendungen des Raoult'schen Gesetzes bei den Siedepunkten von Lösungen 71.
- Parker, T., Robinson, A. E. und Parker, O. H. Gewinnung von Zinkchlorid und Alkali oder Erdalkalisulfaten und Darstellung von Zink und Chlor aus ihren Lösungen durch Elektrolyse 478.
- Parks. Einwirkung von Methylalkohol auf p-Diazo-o-toluolsulfosäure 1907.
- Parmentier, M. F. Natriumsulfat in der Luft 451.
- Parry, J. und Morgan, J. J. Analyse von Eisen und Stahl 2119.
- Parsons, Charles A. Kohlenstoff bei hohen Temperaturen und großen Drucken 391.
- Parsons, Ch. L. Titerstellung von Normalsäuren und Normalalkalien 2047.
- Parvy, S. Das Spectrum des Eisens und das periodische Gesetz 547.
- Paschen, E. Emission Erhitzer Gase 147.
- Paschkis, H. siehe Abeles 2205.
- Paschkowezky, S. Darstellung von Magnesiumstickstoff 472; siehe Merz 1097.
- Passerini, N. Rother Farbstoff aus den Blättern von Sorghum 1597.
- Pafsmore, F. W. siehe Helbing 2185, 2186, 2239.
- Passy, J. Geruch der Fettsäuren 680.
- Patein, G. Versuche über das rothe Quecksilberoxyd 502.
- Pattinson, J. und H. S. Bestimmung von Arsen und Phosphor in Eisen-erzen 2081.
- Paul, B. H. und Cownley, A. J. Chemie des Ipecacuanha 1647.
- Pawlewski, Br. Theorie der Lösungen 85.
- Payelle und Sidler. Gewinnung von Aetzalkalien aus Carbonaten 447.
- Payne, H. L. Bestimmung von Schwefel im Eisen 2063.
- Peacock, Josiah C. siehe Trimble 1598.
- Pease, F. N. siehe Dudley 2078, 2119.
- Pécharde, E. Einwirkung von seleniger Säure auf Molybdate und molybdänselenige Säure 575; complexe Säuren von Molybdänsäure mit Titansäure und Zirkonsäure 580; über Permolybdänsäure und Permolybdate 581; Verbindungen von Molybdaten mit schwefeliger Säure 581; Verbindungen der Oxalsäure mit Titan- und Zinnsäure 748; siehe Baubigny 99.
- Pechmann, H. v. Spaltungsproducte

- der  $\alpha$ -Oxysäuren. Cumalinsäure 778; Oxydation der Hydrazone 1963; siehe Henry 739.
- Pechmann, H. v. und Neger, Franz. Spaltungsproducte der  $\alpha$ -Oxysäuren. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetondicarbonensäure 781.
- Pélabon, H. Absorption von Selenwasserstoff durch Selen bei hoher Temperatur 316.
- Pellet, H. Bestimmung des Zuckers in der Zuckerrübe 2225.
- Pemberton, jun., Henry. Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration des gelben Niederschlages mit Normalalkali 2087.
- Pendlebury, W. H. und Mrs. Mac Killop. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kaliumchlorat 236.
- Pennock, J. D. siehe Bradburn 526.
- Penrose, H. A. Silber- und Goldgewinnung aus Zinkerzen 496.
- Pentscheff, P. siehe Bachmetjeff 109.
- Perkin, A. G. Ueber Hexanitroxanilid 1120; Bestandtheile des indischen Farbstoffs Kamala 1593.
- Perkin, A. G. und Hummel, J. J. Färbende und andere Bestandtheile der Chaywurzel 1592; Farbstoffe aus *Rubia sikkimensis* 1593.
- Perkin, W. H. Magnetische Drehung von Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie von Natriumsulfat und Lithiumnitrat 66; Gewinnung von Tetramethylen-tetracarbonsäure und Tetramethylen-dicarbonensäure aus dem Butantetracarbonsäureäther 795; Sulfocamphylsäure 811; siehe Haworth 703.
- Perkin, W. H. und Révay, G. Synthese des Indens und des Hydrindens 1035.
- Perrier, G. Metallorganische Verbindungen der aromatischen Reihe 1974; Organometallverbindungen der aromatischen Reihe 1974.
- Pertsch. Organische Derivate der Edelmetalle 1015.
- Pesci, L. Quecksilberderivate des Dimethylanilins 1969.
- Petermann, A. Assimilation des elementaren Stickstoffs 325.
- Petermann und Graftian. Zusammensetzung der Atmosphäre 324.
- Petersen, Emil. Dissociationswärme einiger Säuren 125.
- Petersen, Julius. Quantitative Bestimmung des Hydrazins in Hydrazinsalzen 2067.
- Petersen, Hagen. Ueber den Jodindicator zur Bestimmung des Säuregrades in gefärbten Pflanzenextracten, Würzen, Bier etc. 2049.
- Peterson. Untersuchung von Manganeusilber 534.
- Petit, A. und Monfet, L. Bestimmung des Stickstoffs im Harn 2212.
- Petit, A. und Polonovsky. Ueber Eserin 1648.
- Petit, P. Kalksaccharosate 874; über ein vegetabilisches Nuclein 1985.
- Petrenko-Kritschenko, P. Kenntniss der Palladiumsulfide 591.
- Petri, R. J. und Maafsen, Albert. Schwefelwasserstoffbildung aerober Bacterien und kurze Angaben über Mercaptanbildung derselben 2018.
- Petterson, O. Methode zur Darstellung von wasserfreien Chloriden der seltenen Erdmetalle 504.
- Pettersson, Otto und Smith, August. Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl 2099.
- Pezzolato, A. siehe Nasini 1772.
- Pfaff, F. Ueber Oleo de Tamacoaré 716.
- Pfister, Rud. Untersuchung der Gewürze 2263.
- Pfleger, J. und Krauth, W. Darstellung von Pyrazolonderivaten 1698.
- Pflüger, E. Analyse des Glycogens 2229.
- Pflug. Verhalten der Azoimide gegen Reduktionsmittel 1937.
- Pharmakowsky, N. Theer aus Espenrinde 1169.
- Philips, A. siehe Graebe 1810.
- Phinney, J. J. Behandlung von Baryumsulfat bei der Analyse 2111; siehe Gooch 158.
- Phipson, T. L. Ursprung des atmosphärischen Sauerstoffs 285.
- Phookan, R. D. Verdampfungsgeschwindigkeit in verschiedenen Atmosphären 36.
- Piccinini, A. Vom Diäthylanilin sich ableitende organische Quecksilberverbindungen 1971; siehe Gilbertini 613.
- Pichard, P. Größere Assimilirbarkeit des frisch gebildeten Salpetersickstoffs 327.
- Pickering, Sp. U. Osmotischer Druck 47; Diffusion von Stoffen in

- Lösungen 55; Brechungsindices und magnetische Drehungen von Schwefelsäurelösungen 68; Gefrierpunkte von Chlornatriumlösungen 79, 81; Darstellung zweier vorausgesetzter Salpetersäurehydrate 83; Hydrate der Hydroxyde von Natrium, Kalium und Lithium 84; Hydrate von Bromwasserstoff 305; Hydrate der Jodwasserstoffsäure 307; Eigenschaften von Chlorcalciumlösungen 461.
- Pickering, S. W. Stereoisomerie stickstoffhaltiger Körper 605.
- Pickersgill, N. siehe Kehrman 749.
- Pictet, Amé und Krafft, G. Chlorjodverbindungen der organischen Basen 1743.
- Pictet, Amé und Patry, E. Ueber das Phenanthridon 1822.
- Pictet, Raoul. Allgemeine Methode der Synthese 237, 240; Bildung von Nitrokörpern bei niedriger Temperatur 239; Reactionen bei niedrigen Temperaturen 239.
- Pidot, H. Eisensilber und Ferrobronze 545.
- Pieszczyk, E. Prüfung der Salpetersäure auf Jodsäure 2055.
- Pinette, J. Modification der Reichert-Meißl'schen Methode der Butterprüfung 2204.
- Pinkus, Georg. Zur Kenntniss der Penthiazoline 1287; siehe Gabriel 952, 1839.
- Pinner, A. Ueber das Nicotin 1787; Constitution des Nicotins 1774; über sauerstofffreie Pyrimidine 1865; Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther 1903.
- Pinnow, Joh. Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Amidoxime 1088.
- Pinnow, Joh. und Pistor, G. Einwirkung von Formaldehyd auf Nitrosodimethylanilin 1158.
- Pionchon. Herstellung von Aluminiumsuboxyd 526.
- Pistor, G. siehe Pinnow 1158.
- Pizzi, Augusto. Untersuchung des Butterfettes 2202.
- Placet, E. und Bonnet, S. Elektrolytische Gewinnung von Chrom 564.
- Plancher, Giuseppe. Das p-Chlorbromeymol und seine Oxydationsproducte 1051; Darstellung des p-Bromthymols 1189.
- Planta, A. v. und Schulze, E. Ueber Stachydrin 1660.
- Platt, C. Prüfung des Phenacetins 2232.
- Plöchl, J. siehe Miller 940.
- Plugge, P. O. Zur Kenntniss des Cerberins 1571.
- Pokorny, Jos. Einwirkung des Lichtes auf die mit Naphtylamin präparirten thierischen Fasern 1144; Bildung von Azofarbstoffen auf den thierischen Fasern 1924.
- Polak, J. Die Ehrlich'sche Reaction auf Harn im Trinkwasser 2060.
- Poleck, Th. Aethylalkohol im deutschen und türkischen Rosenöl 646.
- Poleck, Th. und Grützner, Bruno. Krystallisirte Eisenwolframlegirung 546, 583.
- Polenske, E. Ueber Fettbestimmung in Mehleorten und Broten 2280.
- Polgar. Gewinnung einer höheren Ausbeute an Alkohol und werthvolleren Nebenproducten 2004.
- Pollak, Jacques. Amidoderivate des Phloroglucins 1226.
- Pollard, W. siehe Hutchinson 682.
- Polonowsky siehe Petit 1648.
- Polsky. Verfahren zur Hefenbereitung ohne Gewinnung von Alkohol 2002.
- Pomeranz, C. Ueber das Bergapten 1405; eine neue Isochinolinsynthese 1830.
- Ponzio, G. Zusammensetzung des Rüböles 716; siehe Fileti 708.
- Pope, W. J. siehe Kipping 1540, 1541.
- Popoff, P. M. Einwirkung von eiweißverdauenden Fermenten auf die Nucleinstoffe 1986.
- Porges. Sicherheitsbrenner 254; Präcisionsthermoregulator 255.
- Posner, Theodor. Das Styrylamin und einige Derivate desselben 1140.
- Potilitzin, A. L. Bedingungen zur Bildung übersättigter Lösungen 104; übersättigte Gypslösungen 105; über das Semihydrat des Calciumsulfates 466; Structur der Nitroverbindungen und des Stickstoffoxyds 635, 1078.
- Poulenc, C. Erdalkalifluoride 460; über Fluorzink und Fluorcadmium 479.
- Poulenc, C. und Moissan, H. Chromfluoride 565.



- Prager, A. und Stern, J. Verseifung von Fetten mit concentrirter Schwefelsäure nach Kreis und deren Modificationen 2176; zur Kreis'schen Modification der Reichert-Meißel'schen Butterprüfung und Margarine 2205; siehe Stern 2229.
- Prelinger, O. Chemie des Mangans 534.
- Prescott, A. B. Fortschritte in der analytischen Chemie 2042.
- Pret, C. siehe Lunge 300.
- Pribram, Richard. Drehungsvermögen weinsaure Salze 223.
- Priest, Martin siehe Shenstone 288.
- Pringsheim, E. Das Kirchhoff'sche Gesetz und die Strahlung der Gase 146.
- Prinsen-Geerligs, H. C. Einwirkung von Alkalien, Kalk und Baryt auf Glucose 857.
- Prinz, Norbert siehe Nietzki 1922.
- Prinz, W. Krystallform des Chroms und des Iridiums 564, 595.
- Priwoznik, E. Untersuchung von Manganlegierungen 534.
- Proskauer, B. Bleiaufnahme durch Quellwasser 291.
- Prud'homme. Darstellung von künstlichem Indigo auf der Faser 1330; rother Aetzdruck auf Küpenindigo 1332; Anwendung der Chinonoxime als Dampffarben 1523.
- Prud'homme und Rabaut, C. Constitution der Fuchsinfarbstoffe 1245.
- Prunier und Cheynet. Gemischte wässrige Lösungen von Chinin- und Cinchonidinsulfat 2249.
- Prytz, K. Schmelzpunkt des Eises in Berührung mit Gasen 87.
- Puchner, H. Kohlensäuregehalt der Atmosphäre 324.
- Puckner, W. A. Gooch'scher Tiegel 251.
- Puglieso, Angelo. Synthetische Prozesse im hungernden Thier 1199.
- Pukall, W. Hartgebrannte Thonfilter 249.
- Pulvermacher, G. Ueber das Formaldehyd 814, 815; Abkömmlinge des Thiosemicarbazids 1113; die Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure 1335.
- Pum, G. Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibrombernsteinsäureester 752.
- Purdie, T. Spaltung der Milchsäure in die activen Componenten 723.
- Purdie, T. und Marshall, W. Spaltung von Methoxybernsteinsäure in die activen Componenten 770.
- Purdie, T. und Walker, J. W. Optisch-active Aethoxybernsteinsäure 770.
- Purgotti, Attilio. Reduction von Benzylhydrazon 1962.
- Psychlau, E. siehe Claus 1761.
- Rabaut, C. Formamide des Alizarins 1517; siehe Prud'homme 1245.
- Ragosin, Victor. Darstellung und Eigenschaften des Zinkisopropyls 1014.
- Raikow, P. N. Selbstthätige Vorrichtung zum Filtriren und zum Auswaschen von Niederschlägen 249.
- Ramsay, W. Reactionen trockener Gase 235.
- Ramsay, W. und Aston, Emily. Atomgewicht des Bors 10; siehe McLeod 208.
- Ramsay, W. und Shields, J. Siedepunkt des Stickoxyduls bei Atmosphärendruck und der Schmelzpunkt des festen Stickoxyduls 33; Molekulargewichte der Flüssigkeiten 37.
- Randall, Wyatt W. Ammoniumbleihalide 485.
- Ranwez, Fernand. Bestimmung der ätherischen Oele in destillirten aromatischen Wässern 2242; Bestimmung der Alkaloide in galenischen Präparaten 2247.
- Raps, A. Quecksilberluftpumpe 243; siehe Kossel 243.
- Raspe, C. Herstellung von Ammoniumcarbonat aus Gaswasser 330.
- Raumer, Ed. v. Gehalt reiner Pfeffersorten und Pfefferschalen an Cellulose und Stärke, sowie an wasserlöslichen Aschenbestandtheilen und Phosphorsäure 2025.
- Rave, P. und Tollens, B. Der Pentaerythrit 659; über ein Lacton aus Formaldehyd und Lävulinsäure 736.
- Ravizza, Fr. Einwirkung von Calciumsulfid und Kaliumbisulfid auf die alkoholische Gährung 2003.
- Rayleigh, Lord. Dichten der wichtigsten Gase 9.
- Recklinghausen, M. v. Quecksilberthermometer bis 550° 273.
- Recknagel, G. Einrichtung und Gebrauch des Differentialmanometers 244.

- Reoura, A. Chromschwefelsäure, Chromschwefelsäure und Chromsulfate 570; Pyrosulfochromhydrat 570.
- Reidmann, F. siehe Decke 405.
- Reed, Lester. Capillartrennung gelöster Stoffe 58.
- Reformatsky, A. siehe Markownikoff 1563.
- Reich, Edgar. Butterschmelzprobe 2202.
- Reid, A. F. Stopfen für Meßflaschen 268.
- Reimer siehe Haarmann 1138.
- Reinecke. Verwendung der Schweißgase zur Beheizung der Schweißöfen 614.
- Reinhardt, H. Analyse der Anilinöle 2231.
- Reinitzer, B. Künstliche Trona 284.
- Reinke, Otto. Maltosegehalt und Vergärbbarkeit von Malzwürzen und Maischen 868.
- Reis, A. v. Bestimmung des Phosphors in Stahl und Eisen 2079.
- Reischle, Anton K. Ueber Alkaliborate 516; Quantitative Bestimmung der Borsäure 2095.
- Reifert, Arnold. Producte der Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure 1123; über Di-( $\gamma$ -amidopropyl)-essigsäure (Diamino-1,7-heptanmethylsäure-4) und ihr inneres Condensationsproduct, das Octahydro-1,8-naphthyridin 1823; siehe Junghahn 1124.
- Reitzenstein, Fritz siehe Wislicenus 1474.
- Remmler, W. siehe Jannasch 2145.
- Remsen, Ira. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Saccharin 1284.
- Remsen, Ira und Dashiell, Paul. Zersetzung der Diazokörper; Einwirkung von Aethylalkohol auf p-Diazotoluolsulfonsäure unter verschiedenen Drucken 1906.
- Rennie, E. H. Färbende Bestandtheile von Drosera Whittakeri 1587.
- Retgers, J. W. Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloide in Jodmethylen 103, 634; Bestimmung des specifischen Gewichts von in Wasser löslichen Salzen 110; zur Kenntniss des Isomorphismus 119; rother Phosphor ist nicht amorph 345; Sublimationsproducte des Arsens 369; die Löslichkeit des Quecksilberjodids in Jodmethylen 503.
- Révay, G. siehe Perkin jun. 1035.
- Reverdin, Frédéric und Harpe, Ch. de la. Zur Kenntniss der Amidonaphtolsulfosäuren 1205.
- Reychler, A. Diffusion von Gasen durch Kautschuk 19; neue Darstellungen des Harnstoffs 968.
- Reynaud, Theophile. Darstellung von Soda und Chlor 447.
- Richards, Theodore William. Atomgewicht von Baryum; Analyse von Baryumbromid 11.
- Richards, Theodore William und Rogers, Elliot Folger. Occlusion von Gasen durch Metalloxyde 13.
- Richards, Theodore William und Shaw, H. Grover. Cupriammoniumdoppelsalze 683.
- Richardson, A. Einwirkung des Lichtes auf Phenol 293; Einwirkung des Lichtes auf die Verhinderung der Fäulniss und auf die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd in organischen Flüssigkeiten 1994.
- Richardson, A. E. Lösung von Luft im Meerwasser 290.
- Richardson, F. W. Seide, ihre chemische Constitution und ihre Bestimmung in Geweben 1991; Bestimmung der Seide 2257.
- Richarz, F. Kinetische Theorie mehratomiger Gase 21; Gesetz von Dulong und Petit 107.
- Richet, Ch. siehe Harriot 866.
- Richmond, H. Droop. Siedepunkte von Lösungen 70; Zusammensetzung von Milchproducten 2187; Genauigkeit in der Analyse von Molkereiprodukten 2189; Unterscheidung zwischen abnormer und gefälschter Milch 2190; Theorie und Praxis der Methode von Reichert 2203.
- Richmond, H. Droop und Boseley, L. K. Analyse der condensirten Milch 2192; Verfälschung frischer Milch durch verdünnte condensirte Milch 2192.
- Riddle, Walther siehe Meyer 96.
- Rideal, S. Schwefelsäurehydrolyse des Butterfettes 2204.
- Rideal, S. und Bult, H. Anwendung von Natriumsuperoxyd zur Wasseranalyse 2060.
- Rieckmann, A. Diaphragma für elektrolytische Zellen 191.
- Riedel. Darstellung von Phenetolcarbamid 1181.
- Riedel, J. D. Darstellung von Di-

- phenethylguanidin, sowie seines Benzoylderivates 1181; Darstellung von Di-p-anisylguanidin, sowie seines Benzoylderivates 1182; Salipyrin, Tolpyrin und Tolysal 1697; Darstellung von p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon 1702; Darstellung von Aethoxyphenylhydrazin und Aethoxyhydracetin 1965; Darstellung von Methoxyphenylhydrazin und Methoxyhydracetin 1965.
- Rietschoten, W. H. v. siehe Goldschmidt 1416, 1427.
- Riggs, R. B. Trennung von Eisen, Mangan und Calcium durch die Acetat- und Brommethode 2119.
- Rimbach, E. Atomgewicht des Bors 10; Borax als Grundlage der Alkaliometrie 2046.
- Robelet siehe Ryan 748.
- Roberts, Charlotte, F. Reduction von Salpetersäure durch Ferrosalze 2070; Bestimmung von Chloraten und Nitraten und von Nitriten und Nitraten in einer Operation 2071.
- Roberts-Austen. Einfluss von Verunreinigungen auf Kupfer 489.
- Robertson, S. Zur Kenntniss der  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure vom Schmelzpunkt 216° und von deren Derivaten 1843.
- Robineau, F. und Rollin, G. Ueber Alkalijodide und die Untersuchung auf Jodate 2054; Gegenwart von Ammoniak im Zinkstaub 2073; Massanalytische Bestimmung des Acetons 2169.
- Robinson, E. siehe Parker 478.
- Roche, D. A. Ueber die Legirungen von Aluminium und Antimon und das Aluminiumantimonid 521.
- Rodger, J. W. Der osmotische Druck 46, 47.
- Röhm, F. Isomaltose 869.
- Römer, P. Herstellung von Kaliumcarbonat 448.
- Röser. Bildung von Aldehyd bei der Alkoholgährung 816.
- Rössing, A. siehe Otto 1086, 1092.
- Roefslers und Edelmänn. Process für Entsilberung von Blei durch Aluminium und Zink 497.
- Rogers, W. A. C. Die Bereitung von activem Amylalkohol und activer Valeriansäure aus Fuselöl 652.
- Rogers, Elliot Folger siehe Richards 13.
- Rogow, M. Volumänderungen in wässrigen Lösungen 59.
- Rohde, G. siehe Miller 1230.
- Rohner. Farbstoffe aus Diamidodialkylthioharnstoffen 1161; Herstellung neuer Farbstoffe, welche die Baumwolle ohne Beize färben 1936.
- Rollin, G. siehe Robineau 2073.
- Roloff, M. Verwendbarkeit des Beckmann'schen Siedeapparates 73.
- Bombacher Hüttenlaboratorium. Verbesserter Blum'scher Apparat für die Schwefelbestimmung 2064.
- Bomig, E. siehe Schraube 1900.
- Bomijn, G. Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs 2058.
- Roos, A. siehe Kraft 874, 1092.
- Roos, J. Condensation von asymmetrischem Methylphenylhydrazin und Salicylaldehyd 1965; Products aus  $\alpha$ -substituirten Phenylhydrazinen 1965.
- Roos, L. Mannitgährung der Weine 664.
- Rozeboom, H. W. Bakhuus. Gleichgewichte von Lösungen zweier oder dreier Bestandtheile mit festen Phasen 210.
- Rose, F. siehe Kohlrausch 100, siehe Mylius 523.
- Rose, T. K. Verflüchtigung von Gold 588, 2148.
- Rosenbach, O. Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn 2115.
- Rosenbach. Traubenzuckerreaction 2223.
- Rosenbaum, M. Bestimmung von Chlorid neben Hypochlorit und Chlorat 2053.
- Rosenfeld, Max. Zersetzung des Wasserdampfes durch Magnesium 278; Verunreinigung von Schwefel mit Quecksilber 280; Verbrennen von Quecksilber 280; Verbrennen von Zink 280.
- Rosenheim, Arthur. Verhalten der Oxalsäure und ihrer Salze gegen Wolframsäure, Molybdänsäure und Vanadinsäure 434; Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren 575.
- Rosenheim, Otto und Tafel, Julius. Oxydation des p-Oxychinolins 1803.
- Rosenstein, W. siehe Freund 1630.
- Rosenstiehl, A. Untersuchungen über die sauren Salze und über die Constitution der Rosanilingruppe 1241; Constitution des Fuchsin 1245.

- Rosin, Heinrich. Zur Lehre von den Harnfarbstoffen 1590; Probe für den Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn 2115; über das Urorosein 2216.
- Rofs, B. B. Elektrolytische Fällung des Kupfers bei Invertzuckerbestimmungen 2223.
- Rothenburg, R. von. Ueber das Pyrazolon 1693; das Dihydropyrazolon oder Pyrazolidon 1694; Darstellung von Phenylderivaten aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen 1695; Pyridazingruppe. Condensation von Hydrazinhydrat mit Succinyl-ameisenester 1892; Einwirkung von Acetessigäther, Benzoylessigäther, Acetbernsteinsäureäther und Diacetbernsteinsäureäther auf Hydrazinhydrat. Einwirkung der Pyridazolonderivate von Hydrazinhydrat auf  $\gamma$ -Ketosäureäther 1937; Verhalten des Hydrazinhydrats gegen die Nitro-, Nitroso- und Isonitrosogruppe 1938; Einwirkung von Hydrazinhydrat auf organische Halogenverbindungen 1938.
- Roubaix, E. d. siehe Stein 718.
- Roubertie, J. P., Lapeyre, V. und Grenier, U. Aetzkali und Salzsäure durch Elektrolyse und Alkalichlorid 446.
- Rousseau. Entfärbung von Rohrzucker, Zuckersäften und Syrup 873.
- Rousseau, G. Ueber die Basicität von manganiger Säure 539; Einwirkung von Wasserdampf auf Eisenchlorid 548.
- Rousseau, Gustave. Cyklische Condensationen des Kohlenstoffs 386.
- Rousseau, G. und Allaire, H. Eisenchlorborate und Chlorborate 518; über Bromboracite, Eisenbromborat und Zinkbromborat 519.
- Bouvier, G. Bindung des Jods durch Stärke 898.
- Roux. Reduction von Silbernitrat unter dem Einflusse des Lichtes 501.
- Rubner, M. Die Quelle der thierischen Wärme 123; über das Vorkommen der Mercaptane 677.
- Rubricius, H. Siliciumbestimmung im Roheisen 2104.
- Rudert, P. Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfchlorid auf aromatische Amine 1124.
- Rudewitsch, W.  $\beta$ -Dekanaphten des kaukasischen Erdöles 1019; Dekanaphten aus der kaukasischen Naphta 1020.
- Rudolf, Franz. Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Pikraminsäure 1184.
- Rüdel, G. Lösungsbedingungen der Harnsäure im Harn 987; Lösungsbedingungen der Harnsäure 2114.
- Rügheimer, L. und Küsel, A. Ueber Hippuroflavin 1263.
- Rüst, C. siehe Nissenson 191.
- Ruffin. Analyse des Pfeffers 2284.
- Ruffle, John. Prüfung von Kupfervitriol 2135.
- Ruhemann, S. Gebromte Alkylmalonsäureester und deren Einwirkung auf Natriummalonsäureester 751; Bildung von Benzyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -dihydroxypyridin durch Einwirkung von Ammoniak auf den Benzylglutaconsäureäthyläther 1758; Bildung von Pyridinderivaten aus ungesättigten Säuren 1759; über die Dihydroxypyridine 1761; qualitativer Nachweis von fettem Oel in Mineralöl 2155.
- Runge, C. siehe Kayser 151, 152, 154.
- Rupe, Hans und Maull, Carl. Derivate der Camphersäure 765.
- Ruspaggiari, G. Vom Aethylanilin sich ableitende organische Quecksilberverbindungen 1973.
- Russel, Edward J. Darstellung von Kupferoxydul 492.
- Ruttan, R. F. Synthese eines neuen Dichinolins 1809.
- Rux, H. Gasvolumetrische Bestimmung organischer Säuren und der Jodsäure 2150.
- Ryan, Marillier und Robelet. Combinirte Darstellung von Oxalsäure und Cellulose 748.
- Rychonnet siehe HéLouis 359.
- Saake, W. Glycogen 900.
- Sabanejeff, A. Ueber das Molekulargewicht der Albumose und des Peptons aus Eialbumin 1987.
- Sabanejeff, A. u. Antuschewitsch, J. Kryoskopische Untersuchungen von Caramel 89; über das Molekulargewicht des Caramels 1987.
- Sabatier, Paul und Senderens, J. B. Ueber das Nitrokupfer 495.
- Sachs, J. Substitutionsproducte des Naphtyläthers 1200.
- Sachse, H. Deutung der Affinität 603; siehe Liebermann 1363.

- Sachsse, Robert und Becker, Arthur. Einfluß des Kalkes, der Salze und einiger Säuren auf die Flockung des Thones 241; Verhalten des Eisenoxyds in dem Boden und in den Gesteinen 2114.
- Särnström siehe Guntz 394, 547.
- Saladin. Elektrischer Ofen 200.
- Salkowski, E. Chemie des Albumins des Hühnereies 1976.
- Salkowski, E. und Jastrowitz, M. Eine bisher nicht beobachtete Zuckerart im Harn 900.
- Salkowski, H. Thioharnstoffe II. 973.
- Salomon, Alfred. Oxazoline und Thiazoline und eine neue Darstellungsweise der letzteren 1289.
- Salomon, Georg. Weitere Untersuchungen über die Xanthinkörper des Harns 994.
- Salonina, Wassily. Einwirkung von Natrium auf  $\gamma$ -Brompropylphenyläther 1175.
- Saltar, J. C. siehe Smith 2093, 2138.
- Salzbergwerk Neu-Staßfurt. Gewinnung von löslichem Kaliummetaphosphat und von Orthophosphat 365.
- Salzer, Th. Das Verhalten von Schwefel und den Halogenen gegen neutrales Natriumpyrophosphat 360; Verhalten von Ferriacetatlösung gegen Schwefelsäure 682; Citronensäure und ihre Alkalisalze 793; Borax als Grundlage der Acidimetrie 2046, 2047.
- Salzmann, H. Nachweis von Eidotter in Backwaaren 2261.
- Sanctis, G. De. Fettsäuren im Lanolin 714.
- Sanda, Hans. Zersetzung der Galactose durch Kalkhydrat 833; siehe Kiliani 788.
- Sanderval, de. Dissociation von Chlornatrium 214.
- Sandoz siehe Kern 1204, 1253.
- Sanford, P. Gerald. Fabrikation von Nitroglycerin 676; Gelatineexplosivstoffe 887.
- Sanglé-Ferrière. Nachweis des Abrastols im Wein 2166.
- Saniter, E. H. Entfernung von Schwefel aus Eisen und Stahl 541.
- Santel, A. Quecksilberluftpumpe 243.
- Santesson, H. und C. G. Pfeilgift der wilden Stämme von Malaka 1662.
- Saposhnikoff, W. Leitfähigkeit der wasserfreien Ameisensäure 187.
- Sartori, A. Schwefel in Kuhmilch 2040.
- Sartorius. Hydrostatische Wage 270.
- Sattler, Ernst siehe Kirchseisen 824.
- Saul, Erich siehe Meyer 1257, 1945.
- Saunders, Charles. Derivate des Brenzschleimsäureamids (Pyromucamid) 1665.
- Saytzeff, Alex. Struktur der Oelsäure und Erukasäure, sowie ihrer Isomeren 707.
- Saytzeff, Mich. Const. und Alex. Einwirkung von saurem Natriumsulfit und schwefliger Säure auf Oleinsäure und Erukasäure 742.
- Saytzeff, N. Analyse des Alexejew'schen schwefelhaltigen Wassers 292; Verwandlung der Brassidinsäure in Isoerukasäure und Erukasäure 706; Methyläthylallylcarbinol und die Oxydation desselben zum entsprechenden Glycerin 655; siehe Alexandrow 706.
- Schaap, J. Trennung der Salicylsäure von Benzoesäure 2240.
- Schacherl, G. Bestimmung der Phenole in roher Carbonsäure 2233.
- Schacht, Carl und Biltz, E. Zersetzung des Chloroforms 629.
- Schachtrupp und Spunt. Wirkung des Eisenoxydes und Eisenoxydhydrates auf Rohrzucker 872.
- Schad, Philipp. Synthese ringförmiger Verbindungen aus Benzolderivaten mit offenen Seitenketten 1025, 1696.
- Schärges. Eine Cocainreaction 2250.
- Schaffer. Ueber Ziegenmilch und den Nachweis derselben in der Kuhmilch 2188.
- Schall, C. Studien mit dem Beckmann'schen Siedeapparat 70; eine physikalisch-isomere Modification des  $\beta$ -Carbodiphenylimids und  $\beta$ -Carbodip-tolylimids 1119; Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Natriumverbindungen einiger Phenole 1197; über die Dicarboxase aus Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid 1947.
- Schatzmann, P. und Kreis, H. Verseifung von Fetten mit concentrirter Schwefelsäure 2176.
- Scheibler, C. Einwirkung von Alkalien auf Betain 932.
- Scheibler, C. und Mittelmeier, H. Studien über die Stärke 892; Trehalose, ein neues Kohlenhydrat 895.

- Schenke, K. Stickstoffbestimmung in Nitraten 2072.
- Schering, Chemische Fabrik. Darstellung von Piperazin 926, 927.
- Schermer, J. Reactionen auf Santonin 2253.
- Scheurien. Saproli und die Saprolierung der Desinfectionsmittel 1169.
- Schierholz, C. Neuerungen bei chemischen Wägungen 271.
- Schiff, Hugo. Colloidale Modificationen krystallisirbarer Salze 118; über Amidotolylurethan 1127; Minimalgebläse 255; Polymethylenbasen des Benzidins und seiner Homologen 1166; Derivate der Triacetyl-gallussäure 1390; Gallanilid 1391.
- Schiller-Wechsler, M. Darstellung von Thiodinaphtyloxyd 1204.
- Schilling, Fr. p-Aethyl-o-toluylen-diamin 1151.
- Schimmel und Co. Ester ätherischer Oele 1523.
- Schindler, Wilh. Schwefelbestimmung im Eisen nach der Schwefelwasserstoffmethode 2063.
- Schjerner, H. Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magnesiumgruppe 1942.
- Schlagdenhauffen und Bloch. Einwirkung von Königswasser auf Schwefelkohlenstoff 809.
- Schlicht, A. Kreosotbestimmung 2235.
- Schliemann, J. siehe Lellmann 160.
- Schlieper, F. W. Halogenentziehung bei substituirten Phenolen 1174.
- Schlömann, W. Reactionen der Metaphosphorsäure mit organischen Basen 2151.
- Schloesing. Darstellung von Chlor und Salzsäure mit Hilfe von Chlormagnesium 300.
- Schloesing fils, Th. Austausch von Kohlensäure und Sauerstoff zwischen den Pflanzen und der Atmosphäre 285.
- Schlumberger. Bereitung eines vegetabilischen Gummis 905.
- Schmid, J. Constitution der  $\beta$ -Oxy-naphtoölsäure 1341.
- Schmidt, Adolf. Apparat zur Gewinnung einer billigen Gasflamme von hoher Temperatur 253; siehe Majert 925.
- Schmidt, C. Ueber die Baeyer'sche Chinolinsynthese 1795.
- Schmidt, E. Salze des Coffeins 989; über das Hydrastin 1408; über Atropin 1605; Papaveraceenalkaloide 1610, 1655; siehe auch: König und Tietz 1610 und König 1614.
- Schmidt, Ernst und Göblich, Wilhelm. Zur Kenntniss des Codeins 1655.
- Schmidt, F. W. Blaufärbender Farbstoff aus molybdänsaurem Ammoniak und Phosphorsäure 580; Färben mit Reductionsproducten der Molybdänphosphorsäure 580; siehe Krüfs 590.
- Schmidt, G. C. Periodisches System 17.
- Schmidt, R. Ueber alkylirte Toluindisulfosäuren 1131.
- Schmitt, Theodor F. Bestimmung des Stickstoffs in Salpeter und Salpetergemischen durch Reduction der Salpetersäure 2073.
- Schmitz, A. und Toenges, E. Verfahren zur Herstellung der Glycerinester der hydroxylirten Fettsäuren und der Sulfoxy- und Disulfoxyfettsäuren 721.
- Schmitz, Jakob siehe Behrend 820.
- Schmoeger, M. Phosphor im Moorboden 355, 2081; Zuckerbestimmung mittelst Ost'scher Kupferlösung 2222.
- Schmucker, Samuel C. Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe 2137.
- Schneefuß, Aug. siehe Miller 942.
- Schneegans, Aug. Darstellungsmethode der mit tertiären Alkoholradicalen substituirten Harnstoffe 969.
- Schneegans, A. und Gerock, J. E. Violettfärbung in Lösungen von Salicyldehyd und Salicylsäuremethylester auf Zusatz von Eisenchlorid 2238.
- Schneider, A. Werthbestimmung der Kreosolpräparate des Handels 2233.
- Schneider, E. A. Verhalten der Kolloide in organischen Lösungsmitteln bei der kritischen Temperatur des Lösungsmittels 72; über phosphorsaures Eisenoxyd 553; wasserlösliche Form des Goldpurpurs 589; siehe Barus 498.
- Schneider, L. Beiträge zur chemischen Untersuchung des Stahles 2064, 2077, 2117, 2118.
- Schneider, R. Dinatriumplatotsulfo-platinat 597.
- Schnell, H. siehe Auwers 762.
- Schobert, O. Prüfung der Citronensäure 2171.

- Schoefer. Darstellung von Succinyl-, Malonyl-, Oxalyl- und Formylhydrazin 1937.
- Schöffner, H. Darstellung von Chromoxyd auf trockenem Wege 566.
- Schöllner, M. siehe Claus 1781.
- Schön, Camille. Einwirkung des Lichts auf metawolframsaures Natrium 138.
- Schön, G. Darstellung von Natriumchlorat 450.
- Schoene, Em. Vorkommen des Wasserstoffsperoxyds in der atmosphärischen Luft 296.
- Schönenberg, U. Condensationen des Thionylanilins mit primären, sekundären und tertiären Aminen 1101; Condensation des Thionylp-toluidins mit aromatischen Aminen 1102.
- Schönrock, Otto. Elektromagnetische Drehung der Polarisationssebene in Flüssigkeiten und Salzlösungen 66.
- Schöpf, M. Constitution der bei 216° schmelzenden  $\beta$ -Naphtholcarbonsäure 1842; über Phenonaphhtacridon 1820.
- Scholl, Franz siehe Wolff 1874.
- Scholl, H. Bacteriologische und chemische Studien über das Hühner-eiweiß 1776.
- Scholl, Roland. Entwicklungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogenannten Knallsäure und ihrer Derivate 1003.
- Schoop, P. Herstellung eines gallertartigen Elektrolyts für Accumulatoren 172.
- Schoor, W. K. J. Anemonin und sein Vorkommen 1570.
- Schrader, Franz. Metalldoppelsalze des Diammoniums und Diamids 331.
- Schramm, J. Verbindungen des Styrols mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure 1033; Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloride und Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste 1046.
- Schranzhofer, Franz. Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure 1765.
- Schraube, C. und Romig, E. Zur Kenntniss des Iso-p-tolylrosindulins 1900.
- Schreinemakers, F. A. H. Graphische Ableitungen aus den Lösungs-isothermen eines Doppelsalzes und seiner Componenten 211; Kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen mit oder ohne Doppelsalzbildung 212.
- Schrijnen, D. Elektrische Erscheinung bei Darstellung von Salipyrin 166.
- Schröder, Jw. Abhängigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur 103.
- Schröder, v. und Bartel, A. Extraction der Gerbmateriale 1599.
- Schröder, v. und Päßler, J. Untersuchungen verschiedener Blößen 1990.
- Schröder van der Kolk, J. L. C. Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid 119.
- Schröter, G. siehe Michaelis 1106; siehe Anschütz 1923.
- Schröter G. und Lewinski, M. Einwirkung von Thionylchlorid auf Carbaminsäureester 972.
- Schrötter, H. Zur Kenntniss der Albumosen 1987.
- Schryver, S. R. Oxydationsproducte des Terpentins 786.
- Schuchardt, B. Alangin 1604.
- Schuchow, W. und Gawrylow, S. Vorrichtungen zur ununterbrochenen Destillation 264.
- Schütte, H. siehe Fischer 1814.
- Schuhmacher. Verhalten von Thionylchlorid gegen Monamido- und Diamidoazobenzol 1104.
- Schuhmacher, Ad. Bestimmung von Fluor in Vegetabilien 2052.
- Schuhmann, V. Ultraviolette Strahlen in der Photographie 148.
- Schukowsky, Mich. Oxydation der Brassidinsäure durch Chamäleon in alkalischer Lösung 743.
- Schulz und Low. Technische Bestimmung des Zinks 2132.
- Schulz, Hugo. Schwefelgehalt menschlicher und thierischer Gewebe 2040.
- Schulz, W. v. Ein Glycosid aus Chionanthus virginica 1571.
- Schulze, Carl siehe Ebstein 1999.
- Schulze, E. Kohlenhydrate der Kaffeebohnen 894; Constitution des Leucins 945; siehe Planta 1660.
- Schulze, E. und Frankfurt, S. Vorkommen von Betaïn und Cholin in Malzkeimen und im Keim des Weizenkorns 932.
- Schulze, E. und Likiernik, A. Constitution des Leucins 944.
- Schulze, G. siehe Michaelis 1109.

- Schulze, Hans. Verbrennung von Ammoniak als Vorlesungsversuch 279; Eisenrhodanidreaction 550.
- Schunck, E. und Marchlewski. Zur Kenntniss der Phlorose 854; über Daticin und seine Spaltungsproducte 1572; über Krappfarbstoffe 1590.
- Schunck, Hermann. Prüfung der Cochenille auf Tyrosin und Leucin 1233.
- Schuster, Carl A. Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen des Cinchonidins und seiner Salze, sowie den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Rotation 1632.
- Schwabacher. Herstellung von Oxyderivaten des Pyrazols 1699.
- Schwan. Darstellung von Glycolylhydrazin 1937.
- Schwarz, C. Ueber ein Naphtylen-diazosulfid 1917.
- Schwarz, Hugo. Chemische Beschaffenheit der elastischen Substanz der Aorta 1989.
- Schweitzer, H. Neuer Wägeapparat 271; siehe Breyer 2110.
- Scavo, A. Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus der Tiefe 2059.
- Scott, Alexander. Zusammensetzung des Wassers dem Volumen nach 9.
- Sebor, Gustav. Ueber das Antimonblau 550.
- Seeberger, C. siehe Bamberger 1000.
- Seegen, J. Methode der Blutent-eiweißung zum Behufe der Zuckerbestimmung 2255.
- Seeliger, A. Quantitative Trennung von Ferriphosphat, Manganphosphat, Calcium- und Magnesiumphosphat 2124.
- Seifert, W. Ueber Vitin und den Wachkörper der Traubenbeeren amerikanischer Reben 1585; über schweflige Säure, zusammengesetzte Aether (Ester) und Glycerin im Weine 2162.
- Selch, Emerich. Das Diresorcin und die Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe 1229.
- Seliwanow, Th. Zur Kenntniss der gemischten Anhydride der unterchlorigen Säure und analoger Säuren. II. Amide der unterbromigen Säure 958.
- Sell, W. J. und Easterfield, T. H. Salze einer neuen Platinsulfharnstoffbase 975; über Citrazinsäure 982, 1762.
- Semmler, F. W. Derivate der  $\beta$ -Methyladipinsäure 756; Citronellal (Citronellon) 1525, 1527, 1530.
- Senderens, J. B. siehe Sabatier 495.
- Seubert, Karl und Elten, M. Baisische Metallsulfate 311, 312.
- Severini. Einwirkung von Natriumhypochlorit auf 1-Phenylpyrazol 1689.
- Severini, O. siehe Balbiano 1692.
- Seyewetz, A. siehe Lumière 1178, 1179.
- Seyler, C. A. Sauerstoffübersättigung der wässerigen Lösungen 290.
- Shaw, H. Grover siehe Richards 883.
- Shenstone siehe McLeod 208.
- Shenstone, W. A. und Beck, C. R. Ueber die Darstellung von Platinchlorür 306; Darstellung von reinem Phosphorsäureanhydrid 347.
- Shenstone, W. A. und Priest, Martin. Ozonbildung aus Sauerstoff 288.
- Shepherd, W. F. J. siehe Dunstan 988.
- Shepherd, H. H. B. Unterscheidung zwischen Pyrit und Eisenoxyd in der technischen Analyse von Mineralphosphaten 2082.
- Shields, J. Stärke der o-Sulfobenzoösäure 1284; siehe Ramsay 33, 37.
- Shimer, P. W. Bestimmung des Eisens in Erzen 2116.
- Shinn, Owen, L. siehe Smith 584.
- Shober, W. B. Zersetzung von Diazoverbindungen. Reaction von Alkoholen auf Diazobenzolsulfosäure 1908.
- Shukowsky. Einige Reactionen des Octonaphtylens und des Octonaphtylalkohols 1018.
- Sidler siehe Payelle 447.
- Siebert, G. Cascadenapparat aus Platin zur Concentration der Schwefelsäure 314, substituierte Thionyltoluidine 1103; Thionylchlorid und m-Amidobenzoösäure 1104; siehe Michaelis 995.
- Siegfeld, M. siehe Auwers 1479.
- Siegfried, M. Eine neue stickstoffhaltige Säure der Muskeln 1985.
- Siemens und Halske. Elektrolytische Gewinnung von Antimon und Arsen 374; Elektrolytische Abscheidung von Zink 476.
- Silber, P. siehe Ciamician 1581, 1582, 1811, 1813.



- Silbermann, Henry. Constitution der Seide 1992.
- Silva, A. J. Ferreira da 1648.
- Silva, E. Zusammensetzung des natürlichen Weissigs 2170.
- Simon, L. Abkömmlinge der Pyrotraubensäure 728; Bereitung von Brenztraubensäureamylester 729; siehe Ladenburg 1754.
- Simon, W. Beziehung zwischen Gasvolumen und Atomgewichten 278.
- Simonini, A. Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen 680.
- Simpson siehe Brooke 1138.
- Sims, W. E. siehe Hartog 315.
- Singer L. siehe Engler 616.
- Sinibaldi. Conservirung der Weine mit Sulfo- $\beta$ -naphtol 2166.
- Sisley, Paul. Darstellung von reinem Tannin und Bestimmung des Tannins 1397.
- Skraup, Zd. H. Verhalten der Maleinsäure beim Erhitzen 758; Isomerie in der Schleimsäurereihe 799; Umwandlungen des Chinins 1616.
- Skraup, H. und Konek v. Norwall, F. Neue Isomere der Jodäthylverbindungen von Chinaalkaloiden 1615.
- Slepjan, Al. siehe Miller 942.
- Smetham, Alfred. Bestimmung von Eisenoxyd und Aluminium in Mineralphosphaten 2120; schnelle Verseifung für analytische Zwecke 2177.
- Smith, Alex. Condensation von Aceton mit Benzoin mittelst Cyankalium 1468; über Condensation mit Cyankalium 1488.
- Smith, August siehe Pettersson 2099.
- Smith, C. G. siehe Gooch 2054.
- Smith, Edg. F. und Moyer, J. Bird. Elektrolytische Trennungen 2044; Trennung des Quecksilbers von Wismuth auf elektrolytischem Wege 2146.
- Smith, Edgar F. und Dieck, Herman L. Krystallinisches wolframsaures Chromoxyd 567, 584.
- Smith, Edgar F. und Maas, Philip. Atomgewicht von Molybdän 13.
- Smith, Edgar F. und Lehner, Victor. Einwirkung von Ammoniakgas auf Molybdanylchlorid 573.
- Smith, Edgar F. und Oberholtzer, V. Einwirkung verschiedener Gase auf metallisches Molybdän und Wolfram 572; Einwirkung von Haloidsäuren in Gasform auf Molybdänsäuren 574.
- Smith, E. F. und Saltar, J. C. Elektrolytische Trennungen 2093; elektrolytische Trennung des Kupfers von Wismuth 2138.
- Smith, Edgar F. und Shinn, Owen L. Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframydchlorid 584.
- Smith, Edg. F. und Wallace, D. L. Elektrolytische Trennung von Kupfer und Antimon 2137.
- Smith, T. und H. Gnoscopin 1659; Hydroxanthalin 1659; Xanthalin, ein neues Opiumalkaloid 1659.
- Smith, Watson. Bildung von Stickoxydul 337.
- Smith, Watson und Chorley, J. C. Zusammensetzung des petroleumartigen Bitumens von japanischer Kohle 615.
- Smith, Watson und Elmore, W. Fabrication von Stickoxydul 337; Bleiweißherstellung 483.
- Smith, William J. Verhalten einiger schwefelhaltiger Verbindungen im Stoffwechsel 802.
- Smits, A. Stickstoffmagnesium 471.
- Smoluchowski, Th. v. siehe Herzig 1449, 1576.
- Snyder, Harry. Bestimmung des Tannins 2241.
- Société Anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis. Darstellung von Chinin und Homologen desselben aus Cuprein 1623; Herstellung von isomeren Pyrazolonen und Homologen der Pyrazole und Pyrazoline aus Acetylderivaten der Phenylhydrazine 1699.
- Société Blanchon und Allegret. Farbstoff aus Orcin 1221.
- Söderbaum, G. Neue Darstellungsweise der  $\alpha$ -Ketonaldehyde 1435.
- Soerensen, S. P. L. Kritische Präparatenstudien 557.
- Sohn, Charles E. Prüfung der Consistenz von halbfesten Körpern und über eine Methode zur Butterprüfung 2201.
- Solbisky, H. Aluminiumlegirungen 522.
- Soldaini, Arthur. Alkaloide der Samen von *Lupinus albus* 1652, 1653; Constitution des zerfließlichen Alkaloids von *Lupinus albus* 1653.
- Sollas, W. J. Gesetz von Gladstone und Dale als optische Sonde 40.

- Soltsien, P. Massanalytische Bestimmung der Schwefelsäure 2065.
- Sonay, H. de. Reihenfolge der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor in dem Methyloxyd und dem Methylal 669.
- Sonnié-Moret. Ueber den toxikologischen Nachweis des Cocains 2250.
- Sorel, E. Destillation der Gemische von Alkohol und Wasser 75.
- Soudborough, J. J. siehe Tilden 644.
- Southwark siehe Decke 405.
- Späth, Eduard. Nachweis des Saccharins im Bier 2167; über Schweinefett 2180; über Butteruntersuchung 2198.
- Spehr, Paul. Theer, Pix liquida, als Desinfectionsmittel 2237.
- Spencer, G. L. Lufttrockenschrank 258.
- Speranski, A. Elektrische Leitfähigkeit und Gefrierpunkt der wässerigen Lösungen einiger Fluoride 297.
- Spiegel, L. Einwirkung des Phenylhydrazins auf Cantharidin 1579; über Gelseminin 1650; Verseifung von Wollfetten 2187.
- Spiegler, Eduard. Reaction auf Eiweiß im Harn 2217.
- Spilker, A. Zur Kenntniss des Indens und Hydrindens 1034.
- Spilker, Wilhelm und Loeve, Carl. Elektrolyse von Chlornatrium 443.
- Spiller siehe Brooke 1138.
- Spizzichino, E. Das ätherische Oel von Eucalyptus globulus 1560.
- Spohn, Georg. Zur Kenntniss des Färbvorganges 609.
- Spring, W. Die von Stas bestimmte Verhältnisszahl zwischen Chlorkalium und Sauerstoff 5.
- Spüller, J. und Kalman, S. Bestimmung des Phosphors in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisensorten 2078; Chrombestimmung in Ferrochrom 2126, 2127; Chrombestimmung im Chromstahl und Chromeisenstein 2128, 2129.
- Spunt siehe Schachtrupp 872.
- Squibb, Edward R. Absoluter Alkohol 646.
- Squier, G. O. Elektrochemische Wirkungen der Magnetisirung 168.
- Ssanotzki, F. Bestandtheile von Vaccinium Arctostaphylos 793.
- Staats, Georg. Einfluss der Reibungselektricität auf die Amalgambildung 166, 502.
- Stahl, J. Formalin 814; Farbenreactionen einiger aromatischer Trioxyverbindungen 2238.
- Stahl, W. Verarbeitung armer Kobalterze 562.
- Stange, A. siehe Friedlaender 1379.
- Stapelberg, E. siehe Claus 1291.
- Stark, A. Campbell. Reinigung des Schwefelkohlenstoffs 804.
- Staudenmaier, Ludwig. Untersuchungen über einige Alkaliorthophosphate 349.
- Stavenhagen, A. Verbindungen von Arsentrioxyd mit Schwefeltrioxyd 373.
- Stead, J. E. Entfernung von Schwefel aus dem Eisen 542.
- Stein, E., Bergé, A. und Roubaix, E. de. Verseifung von Oelen und Fetten 718.
- Steinhart, O. J. siehe Lyte 300.
- Stepanow, A. Bestimmung der Asche in Mineralschmierölen 2157; siehe Lissenko 2153.
- Stephan, K. 1-3-4-Methyltoluylendiamin 1149.
- Stern, A. Reactionen des Nelkenöles und Pimentöles. Reaction des Strychnin-nitrates mit Salzsäure 2152.
- Stern, J. und Fränkel, J. Löslichkeit von Schwermetallsalzen in Zuckerlösungen 855.
- Stern, J. und Prager, A. Modification der Neubauer'schen Caramelbestimmung 2229; siehe Prager 2176, 2205.
- Sternberg, L. Gewinnung von Ammoniak 329.
- Sternberg und Deutsch. Darstellung von Chrom, Mangan, Molybdän, Titan und Wolfram aus ihren Alkali- oder Erdalkaliverbindungen 564; Darstellung von Molybdänmetall 572.
- Sternitzki, H. siehe Bamberger 1776.
- Steuere, M. siehe Engler 687.
- Stevens, C. A. Herstellung von Bleiweiß auf elektrischem Wege 482.
- Stiasny, Ferdinand. Einwirkung von Alkalien beim Dämpfen von stärke-mehlhaltigen Rohmaterialien 893.
- Stieglitz, Julius siehe Lengfeld 935.
- Stillingsfleet, Johnson. Fehlerquelle bei der Elementaranalyse 2149.
- Stobbe, Hans. Neue Synthese der Teraconsäureester 760.
- Stock, A. Zur Kenntniss der Auralmine 1163.

- Stock, R. und Ebert, G. Verhalten des p-Tolylantipyrins 1695.
- Stockmeier und Thurnauer. Ueber die rohen Carbonsäuren des Handels 2232.
- Stoeber, F. Krystallform des Disalicylaldehyds 1427.
- Stoeder, W. Ammoniumpikrat 1177.
- Stöhr, C. Ueber Piperidinbasen der  $\beta$ -Reihe 1752; Darstellung von 3,5-Dimethylpyrazin 1871; über Pyrazine 1875; siehe Jacobi 1754.
- Stöhr, C. und Wagner, M. Ueber methylierter Dipyridyle 1764.
- Stoehr, F. siehe Claus 1808.
- Stoerck, J. Elektrolyse geschmolzener Chloralkalien 437.
- Stohmann, F. und Langbein. Hydrirung geschlossener Ringe 1015.
- Stokes, H. N. Ueber Amidophosphorsäure 368, 1174, 1866.
- Stoklasa, Julius. Wasserlösliche Verbindungen der Phosphorsäure in den Superphosphaten 358, 2082; Studien über das Monomagnesiumphosphat 474; Bestimmung des Stickstoffs im Kali-Natron-Salpeter und in Salpetersäure 2070.
- Stolba, F. Verarbeitung des Tetradymits auf Tellur 316; Apparat zur Bestimmung von Ammoniak 2067; acidimetrische Bestimmung des Kaliumborfluorids 2097.
- Stollberg, K. Synthese des 3-(n)-Allyldihydrochinazolins 1865.
- Stone, E. Gebrauch der Bezeichnung Kohlenhydrate 849.
- Stone, W. E. Acetyl- und Benzoylderivate der Pentosen 852.
- Stone, W. E. und McCoy, H. N. Elektrolytische Oxydation von Glycerin 659, 820.
- Stone, W. E. und Test, W. H. Bemerkungen über Xylose 851; Kohlenhydrate der Frucht des Kentucky-schen Kaffeenußbaumes 852.
- Storbeck, O. siehe Michaelis 911, 1105.
- Storch, L. Vacuumtrockenapparat 260; Anwendung der physikalischen Chemie auf die analytische und technische Chemie 283; die Reduction von Eisenoxydösungen und die Aufschmelzung von geglühtem Eisenoxyd 548; Bildung von Hydrochinondisulfosäure in alten Hydrochinonentwicklern 1214; siehe Bamberger 1909.
- Stracciati, E. siehe Bartoli 26, 27, 28.
- Strache, Hugo siehe Benedikt 2241.
- Strache, H. und Iritzer, L. Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung 1964.
- Straßer, Rob. siehe Donath 617.
- Straßmann, F. Ueber Arsenvergiftung 2090.
- Straufs, Hermann. Vorkommen von Ammoniak im Mageninhalt 2039.
- Streathfield, F. W. siehe Meldola 1073.
- Streeb, Ernst. Derivate des Lignins 889.
- Ström, T. Einwirkung von Natriumäthylat und Ammoniak auf Isocapro-lacton 785.
- Struve, A. Darstellung von Oxy- und Amidobenzoylhydrazinen 1937.
- Struve, G. Darstellung von Benzoylhydrazin 1937.
- Struve, Heinrich. Gerichtlich-chemische Untersuchung verdächtiger Flecken auf Blut 2255.
- Stschukareff, A. Werthigkeit des rechten Terpens aus dem russischen Terpeninöl 1553.
- Studensky, A. Quantitative Bestimmung des Urobilins im Harn 2115.
- Stüfs, P. Quantitative Bestimmung des Theobromins in den Cacaobohnen 2248.
- Sundwick, Ernst Edv. Psyllostearylalkohol, ein neuer Fettalkohol im Tierreiche 657.
- Supino, R. Bestimmung des Acetons im Harn 2209.
- Swarts, Frédéric. Ueber das Fluorchlorbrommethan 632.
- Syngros, Kyriakos L. siehe Goldschmidt 336.
- Szekely, S. siehe Liebermann 2194.
- Szuhay, J. Zur Kenntniss des Jodstickstoffs 344.
- Tacke, Br. Volumenometer 269.
- Täuber, E. Ueber das Di-o-diamidodiphenyl 1740.
- Täuber, Ernst. Ueber Nitrooxy- und Nitroamidoozverbindungen 1932.
- Tafel, J. Oxydation des Strychnins 1662; siehe Farchy 947, siehe Rosenheim 1803.
- Tafel, Julius und Vogel, Ignaz. Einwirkung von Harnstoff auf Nitrocamine 1093.

- Tahara, Yoshisumi siehe Einhorn 1635.
- Taine siehe Maquenne 634.
- Talamozew. Geschichte der Behensäure 693.
- Tammann, G. Binnendrucke in Lösungen 53; Molekulargewicht des Wasserstoffsperoxyd 294.
- Tanatar, S. Lösungs- und Neutralisationswärme der  $\alpha$ -Dibrompropionsäure 127; thermochemische Daten über die  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure 128; Modificationen des Jodmonochlorids 308; Darstellung der untersalpitrigen Säure 338; die beiden Modificationen der Monochloressigsäure 684; Ursachen der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure 757; die beiden Modificationen des Benzophenons 1458.
- Tanret, C. Das Inulin, das Pseudoinulin und das Inulinin 901; das Inulin 902; die Kohlenhydrate des Erdapfels 903; über das Atractylisinulin 904.
- Tanret, U. Beständigkeit der Lösungen von Sublimat 502.
- Taquet. Gewinnung von Baryt und Strontian durch Electricität 470.
- Tarasenko, W. Krystallographische Notiz über das asymmetrische Azoxylol 1934.
- Tarible, U. Verbindungen von Borbromid mit Phosphorbromid 515.
- Tassily. Calciumoxydiod 463.
- Tassinari, G. Bestimmung der chemischen Constitution der Dioxythiobenzole 1210.
- Tate, G. Ueber die durch ein Linksmilchsäureferment verursachte Gährung von Dextrose, Rhamnose und Mannitol 2009.
- Teclu, Nic. Intensitätsbestimmung der Strahlung 130; Gasbrenner 254.
- Teich, Max. Bestimmung von Kohlensäure in der Luft 2103.
- Teichmann, Herm. Herstellung von Benzidinsulfat 1165.
- Test, W. H. siehe Stone 852.
- Textor, Oscar. Rührapparat bei der Fällung von Phosphorsäure 2083; Analyse von Hochofenschlacken 2105.
- Thaus, H. Krystallisiertes Guajacol 1209.
- Thiel, Walter. Einige Derivate der Campholensäure 709.
- Thiele, Johannes. Einwirkung von Ammoniak auf Hypochlorite 328; Nitrosoguanidin 928; über Isocyan-tetrabromid (Tetrabromformalazin) 1012.
- Thiele, Johannes und Heidenreich, Karl. Triazolderivate aus Amidoguanidin 1732. --
- Thiele, Johannes und Marais, J. T. Tetrazolderivate aus Diazotetrazolsäure 1733.
- Thirchow, A. Trihydrat des Jodlithiums 298, 453.
- Thomas, G. L. siehe Barrel 76; siehe Young 34.
- Thomas, H. Bromacrylsäuren 698; Nachweis von Jod in organischen Verbindungen 2149.
- Thomas-Mamert, R. Das Amino-butendiamid und das Butanondiamid 980.
- Thompson, W. P. Ueber Darstellung von Nickel aus Nickel- und Kupfererzen 554; Abscheidung von Nickelsulfid aus Nickelsteinen 555, 556.
- Thoms, H. Beziehungen zwischen chemischer Constitution und therapeutischer Wirkung 609; Dulcin 1180.
- Thomson, J. W. Laboratoriumsnotiz über Aethylnitritlösungen 676.
- Thomson, R. T. Phenolphthalein als Indicator 2048.
- Thorp, Frank H. Verhalten der o-Benzoylbenzoesäure gegen Hydroxylamin 1336.
- Thorpe, T. E. Thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten 31.
- Thorpe, T. E. und Jones, Lionel M. Thermische Ausdehnung und specifisches Volumen einiger Paraffine und Paraffinderivate 31.
- Threlfall, R. Darstellung von reinem Stickstoff und Versuche, ihn zu polymerisiren 322.
- Thudichum, J. L. W. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Harn in Gegenwart von Alkali. Bildung von Benzoylderivaten des Urochroms 1588.
- Thugutt, St. J. Abweichungen von den Gasgesetzen der Lösungen 49.
- Thum, Anton. Zur Kenntniss der untersalpitrigen Säure 339.
- Thurnauer siehe Stockmeier 2232.
- Tichwinsky, U. Eine Untersuchung über Elektrolyse des Eisenvitriols zwischen Eisenelektroden 552.
- Tiemann, Ferd. Beschlüsse des internationalen Congresses zur Regelung der chemischen Nomenclatur 602; siehe Laire 1574.

- Tiemann, F. und Krüger, P. Ueber Veilchenaroma 1441.
- Tiemann, Ferd. und Semmler, F. W. Verbindungen der Citral-(Germal-)Reihe 1527, 1530.
- Tietz, William siehe König 1610.
- Tigerstedt, A. Vereinfachung bei der fractionirten Destillation 264.
- Tilden, W. A. und Forster, M. O. Vereinigung von Kohlenwasserstoffen mit Pikrinsäure und anderen Nitroverbindungen 1556.
- Tilden, W. A. und Millar, J. H. Bildung und Nitrirung von Phenyl-diazoimid 1921.
- Tilden, W. A. und Sudborough, J. J. Wirkung von Nitrosylchlorid und von Stickstoffperoxyd auf einige Olefine 644.
- Tilden, W. A. und Williamson, S. Kohlenwasserstoffe aus Dipentenhydrochlorid 1557.
- Tillie, J. siehe Fraser 1570.
- Timofejeff, W. Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln 102.
- Timpe, H. Beziehungen der Phosphate und des Caseins zur Milchsäuregährung 2010.
- Tissier, Louis. Ueber den normalen primären Amylalkohol 649; über den vierten primären Amylalkohol 650.
- Tocher, J. F. Ueber Sesamin 1585.
- Töhl, A. Neue Bildungsweise der Jodidchloride 1060.
- Töhl, A. und Bauch, E. Das aus Jod-m-xylol durch Schwefelsäure entstehende Dijodxylol 1056.
- Töhl, A. und Eberhard, O. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 1024; Bildung von Dithienylderivaten aus Thiophen durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid 1678; Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Monochlorthiophen 1678.
- Töhl, A. und Eckel, R. Reactionen des Jodmesitylens 1054.
- Töhl, A. und Müller, A. Verhalten einiger Halogenderivate des Pseudocumols gegen Schwefelsäure 1057.
- Toenges, E. siehe Schmitz 721.
- Toepfer, G. siehe Freund 2208.
- Tollens, B. Schlufsbemerkungen 660; Biorotation des Traubenzuckers 856; siehe Flint 887, 2221, siehe Rave 659, 736, siehe Wissell 1664.
- Tolomei, G. Veränderung eisenhaltiger Mineralwässer 291; Darstellung von Bromwasserstoffsäure 305.
- Tonneau. Darstellung von Sauerstoff 286.
- Torrey, J. Nachweis von Chlor, Brom und Jod in derselben Mischung 2057.
- Toth, Julius. Bestimmung des gelben Phosphors 2076.
- Townsend, C. F. Ueber Chlorfabrikation 299.
- Trachmann. Darstellung von Mononitrobenzoylhydrazin 1937.
- Trapezonzjanz, Th. Molekularrefraction Stickstoff enthaltender Substanzen 607; einige neue Oxime und Oximäther 834.
- Trapp, J. Das ätherische Oel der Samen von *Cicuta virosa* 1563.
- Traube, Hermann. Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im geschmolzenen und krystallisirten Maticocampher 111; Isomorphie des Natriumcarbonats mit dem Natriumsulfit 122; Darstellung wasserfreier krystallisirter Metallalicate 401; flächenreiche Krystalle von Chlornatrium 440; Krystallform einiger Lithiumsalze 454; wasserfreies Natriumchromat 568.
- Traube, J. Molekularvolumina gelöster Alkalisalze und Säuren und deren Beziehungen zu dem Atomvolumen der Elemente 63.
- Traube, Wilhelm. Amid und Imid der Schwefelsäure 343; Guaninderivate zweibasischer Säuren 929.
- Travers, Morris W. Darstellung von Acetylen 624.
- Trillat, A. Fixirung der Methylengruppe in gewissen Amidderivaten 816, 1094; Entfärbung von Holzextracten und Säften verschiedener Provenienz 1095; neue Reihe von Farbstoffen 1250; Untersuchung des Formaldehyds 2168.
- Trillat, A. und Fayollat. Methode zur Darstellung von Methylamin und über die Constitution des Hexamethylentetramins 931.
- Trimble, Henry und Peacock, Josiah C. Darstellung von Eichengerbstoffen 1598.
- Tripier, J. Darstellung der Capron- und Hexylsäure 689.
- Troeger, J. siehe Otto 1089, 1092, 1198.

- Troost, L. Darstellung von Zirkonium und Thorium 403.
- Trost, J. siehe Fischer 1096.
- Trowbridge, P. F. siehe Campbell 2130.
- Truman, E. B. Apparat zur Extraction und Bestimmung der in Wasser gelösten Gase 2059.
- Tschirsch, A. Bildung von Harzen und ätherischen Oelen im Pflanzenkörper 1566; Untersuchungen über die Secrete 1565; siehe auch Walliczek 1565, Becheraz 1566, Lüdy 1567, 1568.
- Tsuruta, K. Verdampfungswärme des Chlorwasserstoffs 35.
- Türin, V. v. Einfluß der Schwerkraft auf die Concentration von Lösungen 54.
- Tuma, Edmund und Emil. Cyanwasserstoffgehalt der Blattknospen von *Prunus Padus* 997.
- Turbaba, D. Erforschung der wässrigen Lösungen durch Bestimmung der specifischen Gewichte 62.
- Turi, G. siehe Antoni 501.
- Tutton, A. E. Zusammenhang zwischen der Größe der Winkel der Krystalle von isomorphen Salzreihen und dem Atomgewicht 113.
- Typke. Phosphorgewinnung aus Phosphorwasserstoff 346.
- Ubalduino siehe Arnaudon 2023.
- Ulzer, Ferdinand. Bestimmung des Indigotins im Indigo 2254.
- Valenta, E. Photographien in natürlichen Farben 140; Photographie im Dienste der Chemie und des praktischen Chemikers 145; siehe Eder 154, 155.
- Valentiner, F. Herstellung von p-Butylxylolsulfosäure 1091.
- van der Heide, J. K. Doppelsalze von Kalium- und Magnesiumsulfat (Schönit und Kaliumastrakanit) 211.
- van der Mark, J. L. B. Eiweißstudium 1977.
- van der Plaats, J. D. Atomgewichte von Stas 4.
- van de Stadt, H. J. Oxydationsgeschwindigkeit bei Phosphorwasserstoff 229.
- van de Velde, A. Colloidales Bleichlorid 483.
- van Deventer, Ch. M. Eine wenig bekannte Reaction auf Nitrite und ihre Anwendungen 2068.
- van Deventer, Ch. M. und Jürgens, B. H. Bestimmung von in Wasser gelöstem Sauerstoff 2059; Anwendung der Schäffer'schen Nitritreaction auf die Untersuchung des Trinkwassers 2069.
- van Dorp, W. A. siehe Hoogewerff 768, 946, 981, 1272.
- van Embden, F. C. siehe Bettink 2114.
- van Erp, H. siehe Franchimont 643.
- van Eyk siehe Cannepin 2252.
- van Hagen-Petersen. Jodindicator zur Bestimmung des Säuregrades in gefärbten Pflanzenextracten, Würze, Bier etc. 2151.
- Vanino, L. Säurebestimmung in Essig 2170.
- van Itallie, L. Untersuchung von Kirschlorbeer 2167.
- van Laar, J. J. Neue Berechnung einiger vielfach gebrachter Constanten 18; Bestimmung des kritischen Volumens 23; Verhalten der thermischen und calorischen Größen bei der kritischen Temperatur 23.
- van Ledden-Hulsebosch. Bestimmung der Alkaloide 2246.
- van Rijn van Alkemade, A. C. Gleichgewichtszustände von Salzlösungen mit festen Phasen 210.
- van Ryn, J. J. L. Ueber das Carpain, das Alkaloid der Blätter von *Carica Papaya* 1608.
- van Slyke. Zusammensetzung von Kuhmilch 2187; Bestimmung von Casein in Kuhmilch 2197.
- van Wisselingh, C. Cuticularisation und Cutin 890.
- Varda, Giovanni de. Aether des symmetrischen Tribromphenols 1175.
- Varet, Raoul. Verbindungen des Chinolins mit Silbersalzen 1780.
- Vas, B. Nachweis von Eiweiß im Harn 2218.
- Vater, Heinrich. Einfluß der Lösungsgenossen auf die Krystallisation des Calciumcarbonats 116, 117.
- Vaubel, W. Verhalten einiger Benzolderivate 1049; Verhalten einiger Benzolderivate gegen nascirendes Brom 1099; Gehaltsbestimmung der Alkylaniline 2231; Gehaltsbestimmung von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren 2232.

- Vedrdi, Victor. Das Kupfer als Bestandtheil der Sandböden und unserer Culturgewächse 489; Analyse des Tabaks und seiner Fabrikate 2253; Untersuchung des Paprikapfeffers 2264.
- Veley, V. H. Inaktivität von gebranntem Kalk 235; Wirkung von Chlor auf Kalk 235.
- Vereinigte chemische Fabriken zu Leopoldshall. Elektrolytische Diaphragmen 191.
- Verley, A. Darstellung der Amido 957.
- Verneuil siehe Maquenne 634.
- Vernon, H. M. Reactionen der Rhodanide mit Ferrisalzen 961.
- Verson, E. Oxalate bei Kalksucht der Seidenraupen 748.
- Vervins, E. Bestimmung des krystallisirten Zuckers in der eingekochten Masse 2226.
- Vèzes, U. Ueber einige Nitroverbindungen des Platins 598; saures Kaliumplatonitrit 600; elektromotische Untersuchung des sauren Kaliumtriplatohexanitrits 600; siehe Joly 592.
- Viefhaus, Aug. Propyldenessigsäure und Aethylidenpropionsäure 705.
- Vieth, P. Centrifugalmilchprüfer 2193.
- Vignon, Léo. Beständigkeit der Lösungen von Sublimat 502; Absorption von Sublimat durch Baumwolle aus verdünnten Lösungen 882.
- Villain, Alfred. Baumwollendruck durch photographische Fixirung 1523.
- Villavecchia, V. und Fabris, G. Anwendung des Furfurols als Reagens zur Erkennung des Sesamöls in Oelmischungen 2185.
- Ville, G. Absorption des Stickstoffs durch Pflanzen 326; Fortschritte in der Agriculturchemie 2029.
- Villiers, A. und Borg, F. Bestimmung der Phosphorsäure 2086; Einwirkung von Zink und Magnesium auf Metallösungen und die Bestimmung des Kaliums 2107.
- Villiger, V. Krystallform des p-Diketohexamethylens 845; Reductionsproducte der Isophthalsäure 1345; Krystallographie der hydrirten Phtalsäuren 1346.
- Villon, A. M. Industrielle Ozonbildung 290; Anwendung von Sauerstoff in der Gasfabrikation 469; Fabrikation von consistentem Fett 619; Reinigung der Alkohole durch Natriumdioxyd 647; künstliches Altern von Alkoholen 648; Carnaubawachs 717; Verbesserung von Oelen 718; Algin, Gummi der Algen 906.
- Vincentini, G. Einfluss von Gasen auf den elektrischen Widerstand von Contacten 178.
- Vincentini, G. und Cattaneo, C. Ueber den elektrischen Widerstand von einigen Legirungen, von Blei- und Cadmiumamalgam, von geschmolzenem Zink und Antimon 180.
- Violette, C. Analyse von Butter 1927.
- Violle, Jules siehe Moissan 198.
- Vis, G. N. Constitution des Morphins 1654; Isomere und Verwandte des Analgins 1798; siehe Claus 1788.
- Visser, L. E. O. de. Versuche mit dem Manokryometer 93; Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt 277.
- Vitali, Dioscoride. Einwirkung von Arsen-, Antimon- und Phosphorwasserstoff auf Silbernitrat 372, 373; Umwandlung der arsenigen Säure im Organismus 374; volumetrische Methode zur Bestimmung einiger Metalle und Alkaloide 2050; mafsanalytische Bestimmung der löslichen Sulfide 2065; Reaction zwischen Arsen- bzw. Antimonwasserstoff und Silbernitratlösung 2092; Nachweis von Chloroform im Urin 2208.
- Vivien siehe Letac 467.
- Vizern. Volumetrische Bestimmung des Calciums, Strontiums und Bariums 2110.
- Vogel siehe Külz 869.
- Vogel, E. Atomgewichtsbestimmungen von Stas 5.
- Vogel, Ignaz siehe Tafel 1093.
- Vogel, O. Anwendung der Leuchtgassauerstofflampe zu spectralanalytischen Mineraluntersuchungen 156; spectralanalytische Auffindung von Mg und Al 157.
- Vogt, A. und Wichmann, C. J. Salpetersäure und Alkalicarbonat aus Alkalinitrat 447.
- Voirin siehe Garnier 1350.
- Voit, Carl. Glycogenbildung nach Aufnahme verschiedener Zuckerarten 899.
- Volk, Conrad siehe Krüfs 404.
- Voorhees, Clark G. siehe Osborne 2024.
- Voorhees, E. B. und Voorhees, L.

- A. Wasserbad zum Trocknen im Wasserstoffstrom 260.
- Voorhees, L. A. siehe Voorhees 260.
- Vortmann, G. Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen 2133.
- Vos, P. A. und Jong jr., M. F. de. Untersuchung des Kirschchlorbeerwassers 2167.
- Voswinkel, Arnold. Herstellung basischer organischer Wismuthsalze 1390.
- Vrij, J. E. de. Prüfung des Chinins 2249; Untersuchung von gerbsaurem Chinin 2249.
- Vuaflart, A. Freiwillige Entzündung von öligen Lumpen 232.
- Vulpinus, G. Chemische Betrachtung 237; Löslichkeit von Jodoform 633; ein neues Wollfett 1236.
- Wachholz, Leo siehe Haberdas 2041.
- Wache, Rudolph. Vergleichende Untersuchung des Quercitrins und der ihm ähnlichen Verbindungen 1576.
- Wachter, Wilhelm. o-Jodbenzoesäure 1271.
- Wagner, Edmund. Rosafärbung der Calciumchloratlösung 303.
- Wagner, J. Farbe der Ionen 163.
- Wagner, M. siehe Stöhr 1764.
- Wagstaffe, E. siehe Koenigs 823.
- Wahl, W. H. Beobachtungen über Wolframeisen 583; siehe Greene 533, 545.
- Wakemann, Alfred J. Verhalten einiger Elektrolyte in nicht homogenem Lösungsmittel 184.
- Walbaum, H. siehe Bertram 1560.
- Walden, P. Vermeintliche optische Activität der Chlorfumaräure und optisch active Halogenbernsteinsäure 759; siehe Bischoff 722, 728, 1110.
- Walden, P. F. siehe Wells 458, 479, 494.
- Walker, James. Siedepunkte von homologen Verbindungen. I. Einfache und gemischte Ester 34; Einwirkung von Alkoholen auf Lactone und Ester 722; Constitution der Camphersäure 761; Elektrolyse des Natriumsalzes der Orthoäthylcamphersäure 766; Ester der Camphersäure 769; siehe Brown 194, 743.
- Walker, J. W. siehe Purdie 770.
- Wallace, D. L. siehe Smith 2137.
- Wallach, O. Terpene und ätherische Oele 1542, 1545, 1548; Verhalten der Oxime cyclischer Ketone 1550.
- Wallach, O. und Binz, Arthur. Optisches Drehungsvermögen einiger Verbindungen der Fenchylamin- und Menthylaminreihe 1547.
- Walliczek, H. und Tschirch, A. Ueber die Membranschleime der vegetativen Organe officineller Pflanzen 1565.
- Wallis, H. W. Darstellung von Chlor 302.
- Walter, G. siehe Baumann 677.
- Walter, J. Orthoameisensäureäthylester 681.
- Wander, C. A. siehe Graebe 1821.
- Warmbrunn, Quilitz und Co. Flaschenbüretten 268.
- Warmington, Edward. Phenyluracil und analoge Verbindungen 1841.
- Warren, H. N. Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff 290; Darstellung reiner Phosphorsäure 348; merkwürdige Bildungsweise von Silicium 396; Einwirkung von Silicium auf Gold, Silber, Platin, Quecksilber 397, 499; Magnesium-Zink-Eisenlegierung 471; über Borbronze 513; über Boreisen 514; Fabrikation von Borax 518; Gewinnung von Ferrocyaniden aus Rhodaniden 998.
- Warren, N. Zersetzung von Zinnschlacken nach der Fluoridmethode 2106.
- Warren, W. H. siehe Jackson, Loring 1081.
- Warrington, R. Chemie der Bakterien 2020; Nachweis und Bestimmung von Blei in Weinsäure und Citronensäure 2142.
- Watt, Francis. Methode zum Sterilisiren von Wasser für häusliche Zwecke 1995.
- Wavelet, Ch. Volumetrische Bestimmung der Phosphate 2087.
- Wdowiszewski, H. Schüttelmaschine für die Phosphorbestimmung im Stahl 253.
- Weber, Carl Otto. Bildung der Farblacke 611; Oxydation von Baumwolle in alkalischer Lösung 887; Explosion von Pyroxylin 888; Fabrikation wasserdichter Kautschukstoffe 1564; Wollfärbung in Kupfergefäßen 1990.
- Weber, C. siehe Kostanecki 1398.
- Weber, Robert. Ueber specifische inductive Capacität 208.
- Webster, William R. Beziehungen



- zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem physikalischen Charakter des Stahls 543.
- Wechsler, Max. Trennung von flüchtigen fetten Säuren 2169.
- Wedding, H. Ueber Eisennickellegierungen 556; quantitative Abscheidung des Eisens aus Metallsalzlösungen nach dem Rothe'schen Verfahren 2115.
- Wedemeyer, Conrad. Stickstoffbestimmung in Nitraten nach der Schmitt'schen Methode 2073.
- Weeren, Jul. M. Atomgewicht des Mangans 15.
- Wegscheider, Rud. Opiansäureäthyläther 1399; über Protocatechualdehyd und dessen Ueberführung in Piperonal 1436; quantitative Bestimmung des Kupfers als Sulfür 2135.
- Wehmer, Charles. Synthetische Darstellung von Citronensäure durch Gährung der Glucose 793; zur Charakteristik des citronensauren Kalkes und über die Stellung der Citronensäure im Stoffwechsel 795; über Citronensäuregährung 2015.
- Weibull, Mats. Beiträge zur Analyse der Milch 2194.
- Weidenbaum, Johann. Glycogenbestimmung nach S. Fränkel 2229.
- Weigle, A. Spectrophotometrische Untersuchung der Salze aromatischer Basen 160; Spectrophotometrische Affinitätsbestimmungen 160.
- Weinberg, Arthur. p-Amidoalkylo-toluidin 1159.
- Weinwurm, S. Ueber die Ursache der Bildung von Eisenrost 547.
- Weisberg, J. Das Verhalten von Zucker und Raffinose beim Kochen mit Wasser 871.
- Weifs. Bestimmung des Fettgehaltes der Milch 2195.
- Weifs, Carl. Bestimmung des Blausäuregehaltes im Bittermandelwasser 2206.
- Weifs, Franz. Hippursäureester und Condensationsproducte derselben 1261; Anhydrohippursäureester 1262.
- Weifsgerber, R. siehe Knoevenagel 1466, 1489.
- Weitenkampf, K., in Berlin. Abscheidung von in Alkohol, Aether und Chloroform gelösten, festen oder flüssigen Stoffen ohne Verdampfung des Lösungsmittels 648.
- Wells. Extraction des Farbstoffes aus Campêcheholz 1588.
- Wells, H. L. Cäsium- und Kaliumbleihalogenide 485; Alkalibleihaloid 487; Kaliumbleihaloid 487; über einige Doppelsalze von Bleitetrachlorid 488; über Cäsiumkupferchlorüre 493; quantitative Bestimmung von Cäsium 2110.
- Wells, H. L. und Campbell, G. F. Ueber die Doppelchloride, -bromide und -jodide von Cäsium und Zink und von Cäsium und Magnesium 459, 473, 479.
- Wells, H. L. und Dupee, L. C. Ueber Cäsiumchlorid 493.
- Wells, H. L. und Johnston, W. R. Ammoniumbleihalogenide 484.
- Wells, H. L. und Walden, P. F. Ueber die Doppelchloride, Bromide und Jodide von Cäsium und Cadmium 458, 479; über Cäsiumkupferbromide 494.
- Welmans, P. Wässrige Morphinlösungen 1655; Herstellung einer haltbaren Jodquecksilberchloridlösung zur Bestimmung der Hübl'schen Jodzähl 2179.
- Welter, A. Jodmethylat des anagy-Dibromchinolins 1788.
- Wender, Neumann. Furfurolreaktionen der Alkaloide 1600; siehe auch Neumann-Wender.
- Wendt, G. Darstellung aromatischer Sulfosäuren in Gegenwart von Infusorienerde 1088; Chemismus im lebenden Protoplasma 2021.
- Wermischoff. Essigbildende Microben 2007.
- Werner, Alfred. Constitution anorganischer Verbindungen 412; Hydroxylaminessigsäure und Derivate derselben 933; Stereoisomerie bei Derivaten der Benzhydroxamsäure 1265.
- Werner, A. und Miolati, A. Constitution anorganischer Verbindungen 424, 560, 597.
- Werth, J. Entstehung des Diamanten 387.
- Wetz, H. siehe Eitner 927.
- Wetzke, Th. Alkohol- und Extractbestimmung in gehaltreichen Weinen 2162.
- Wheeler, H. L. Doppelhaloide des Tellurs mit Kalium, Rubidium und Cäsium 317, 451; Doppelhaloide des Arsens mit Cäsium und Rubidium,

- und Doppelhaloide von Arsenoxyd mit Cäsium, Rubidium und Kalium 374, 456.
- Whetham, W. C. Dampier. Ionen-geschwindigkeiten 181.
- White, J. siehe Orndorff 293.
- Wibel. Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes der Fette und Fettsäuren 2174.
- Wichelhaus, H. Herstellung von Naphtalinindigo 1333.
- Wichmann, C. J. siehe Vogt 447.
- Wichmann, F. G. Eisen und Aluminium in Knochenkohle; ihre quantitative Bestimmung 2121; polarimetrische Zuckerbestimmung 2226.
- Widman, O. Neue Triazol- und Triazinderivate 1729; Constitution der von Bladin und der von Andreocci dargestellten Triazol- und Tetrazolverbindungen 1730; über die Bildung der Dihydrochinazoline und einen neuen Fall von intramolekularer Umlagerung 1848; neue Methode zur Darstellung von unsymmetrischen Phenylhydrazinderivaten 1954.
- Wiederhold, Ed. Filtrirtrichter mit isolirenden Erhöhungen 250; Löslichkeit der Harzöle und Mineralöle und der Mischung beider in Aceton 2152.
- Wiernick, J. und S. Analysen von Salzsoolen und Kochsalz 224, 2107.
- Wijs, B. J. C. de. Bestimmung von Morphin im Opium 2253.
- Wijs, J. J. A. Dissociation des Wassers 222.
- Wilde, H. Das Thalliumspectrum 151.
- Wildermann, Meyer. Nichtelektrolytische Dissociation in Lösungen 51, 52; cyklische Gleichgewichte 216.
- Wiley, H. W. Extractionsapparate 262; Lampe für constantes monochromatisches Licht 273; siehe Ewell 2027.
- Wilkinson, Robert H. Einrichtung zum Erhitzen des Wassers in Centrifugalmilchprüfern 2193.
- Will, H. Nachweis von wilden Hefearten in Brauereihefen und Jungbieren 2002.
- Willcox, H. W. siehe Wood 2008.
- Willgerodt, C. Zur Kenntniss aromatischer Jodidchloride, der Jodoso- und Jodoverbindungen 1060; zur Kenntniss der Jodoso- und Jodoverbindungen 1062, 1069; o-Chlorjodoso- und o-Chlorjodobenzol 1068; über isomere Chlorjodoso- und Chlorjodobenzole, sowie über das m-Bromjodoso- und m-Bromjodobenzol 1071.
- Williams, P. Indicator beim Titiren mit Sulfidlösungen 2049.
- Williamson, S. siehe Tilden 1557.
- Willstätter, Richard siehe Einhorn 1258, 1312.
- Wilm, Theodor. Fünffach-Schwefelantimon 376; palladiumhaltiges Gold im Kaukasus 586; quecksilberhaltige Goldkrystalle 588; Natriumplatin-cyanür 597.
- Wilson, A. siehe Macfarlane 2077.
- Wilson, T. L. Verbesserung elektrischer Schmelzprocesse 207; Darstellung von Aluminium 520.
- Winkler, Clemens. Vermeintliche Zerlegbarkeit von Nickel und Kobalt und ihre Atomgewichte 15; Atomgewichte von Nickel und Kobalt 16; künstliche, im chemischen Großbetriebe entstandene Mineralien 283; künstliche Trona 285.
- Winkler, Ferdinand und Fischer, Isidor. Verwendung des galvanischen Stromes zur Untersuchung der Secrete und Excrete 2220.
- Winogradsky, S. Assimilation des atmosphärischen Stickstoffs durch die Mikroorganismen 326.
- Winter, Goodlatte R. siehe Mason 1884.
- Winterstein, E. Inversion einiger Kohlenhydrate 868; zur Kenntniss der Trehalose 878; zur Kenntniss der Thiercellulose oder des Tunicins 880; ein im Steinpilz enthaltenes Kohlenhydrat 895.
- Wischewiansky, S. siehe Freund 1734, 1957.
- Wischin, Karl siehe Moraht 593.
- Wislicenus, Johannes. Natur der Gemische von Angelicasäuredibromür und Tiglinsäuredibromür, und die Ermittlung ihrer Zusammensetzung 698; Condensation von Chloral mit Ketonen 824; über Ringketone 829; siehe Hentzschel 829.
- Wislicenus, S. und Hentschel, W. Ueber den Pentamethenylalkohol und seine Derivate 653.
- Wislicenus, Wilhelm. Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester 1403.

- Wislicenus, Wilhelm und Grofsmann, August. Ester der Oxalessigsäure 738.
- Wislicenus, Wilhelm und Reitzenstein, Fritz. Zur Kenntniss des Diketohydrindens 1474.
- Wissell, L. v. und Tollens, B. Ueber den Furfur- und Furalkohol 1664.
- Witkowski, A. siehe Olszewski 287.
- Witt, Otto N. Laboratoriumspresse und neues Rührwerk 251.
- Witt, Otto N. und Johnson, Eduard S. Azoderivate des Hydrochinons 1933.
- Witt, O. N. und Mayer, Friedrich. Azoderivate des Brenzcatechins 1932.
- Witter siehe Buchner 1686.
- Witter, A. siehe Bamberger 1728.
- Wohl, A. Abbau des Traubenzuckers 859; Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diazobenzol 1920.
- Wohl, A. und Marckwald, W. Glyoxalinformel 1696.
- Wolf, M. siehe Eckenroth 1316.
- Wolff siehe Herzfeld 850.
- Wolff, Ludwig. Constitution der Bromlävulinsäure 737; Darstellung des Pyrazins 1871.
- Wolff, L. und Scholl, Franz. Reduction des Tetramethylpyrazins 1873.
- Wolff, Willy. Dinaphtoxanthen (Methylendinaphtylenoxyd) 1224.
- Wolffenstein, B. Oxydation des Piperidins und des  $\alpha$ -Pipicolins mit Wasserstoffsuperoxyd 1748.
- Wolkowicz, A. Ozon im Sinne des periodischen Systems 16.
- Wolpert. Methode zur Untersuchung der Luft hinsichtlich ihres Kohlen säuregehaltes 2104.
- Woltering, P. siehe Hagen 2076.
- Wood, E. F. Ueber Legirungen von Eisen und Nickel 546.
- Wood, J. T. und Willcox, H. W. Kleiegährung 2008.
- Wood, R. W. Einwirkung von Neutralsalzen auf Säuren 226.
- Woulff, Georges. Specificsches Gewicht der isomorphen Krystalle 118.
- Wrampelmeyer, E. Nachweis der Verfälschung von Thomasphosphatmehlen 2083; über den Lecithin gehalt der Butter 2205.
- Wsharoff, J. siehe Bachmetjeff 108.
- Wülfing, A. Partielle Reduction von Dinitroverbindungen 1095; Darstellung von o-Nitranilin 1096.
- Wulff, Carl. Zur Kenntniss der Nucleinbasen 1983, 2248; Nachweis der Harnsäure in den Organen 2115.
- Wulff, G. Circularpolarisation des Lichtes in den Krystallen des wasserfreien Kaliumlithiumsulfats 111.
- Wyatt, F. siehe Ingalls 477.
- Wyrnboff, G. Constitution der Lösungen 48; Polymorphismus und Pseudosymmetrie 114; Sublimation von gelbem und rothem Quecksilberjodid 115; Krystallform des Cadmiumoxalonitrats 479; über die Krystallform einiger Cersalze 513; Krystallform des Ammoniumchromats 568; Krystallform des Calciumchromats 569; Kaliumtetrachromat und Ammoniumtetrachromat 570; Krystallisation einiger Dichromate 570; Krystallform der Metawolframat 584; Krystallform der beiden Naphthole 1200.
- X. Darstellung von cyansaurem Kalium 961.
- Young, Sidney siehe Barrell 76; siehe Barr 998.
- Young, Sydney und Thomas, G. L. Dampfdruck, Molekularvolumen und kritische Constanten der niedrigen Ester 34.
- Young, S. W. siehe Orndorff 1030.
- Young, W. G. Ueber eine Fehlerquelle bei der maßanalytischen Chlorbestimmung nach der Mohr'schen Methode 2053.
- Zacharias, E. Die chemische Beschaffenheit von Cytoplasma und Zellkern 1986.
- Zahorsky, B. Calciumoxychlorid 462; siehe Classen 1780.
- Zambiasi, G. Einige Erscheinungen bei dem kritischen Punkte 24; Verschwinden des Meniscus beim kritischen Punkte 24.
- Zanetti, Carlo Umberto. Ueber das asymmetrische Tetraacetyläthan 837; Abkömmlinge des Acetylacetons 1681; Umwandlung von Carbazol in Indol 1735; siehe Ciamician 1679.
- Zega, A. Colorimetrische Bestimmung des Eisens 2113.

- Zehntner, Rudolf siehe Nietzki 1931.
- Zeisel, S. siehe Herzig 1225.
- Zelinsky, N. und Krapivin, S. Methyläthylpinakon 658.
- Zengelis, K. Elektromotorische Kräfte unlöslicher und complexer Salze 170.
- Zenoni, Menotti. Einwirkung von  $\beta$ -Naphtol und von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin auf Nitrobenzaldehyde 1414.
- Zettel, Theodor. Studien über Cyan 996; Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidodichlorbenzol 1920.
- Zincke, Th. Einwirkung von Chlor auf Phenole 838, 841; über die aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin entstehenden Azine und Eurhodole 1894.
- Zincke, Th. und Fuchs, O. Umwandlung der Ketochloride des Resorcins und Orcins in R-Pentenderivate 843; über Imidoderivate gechlorter Diketo-R-pentene 846.
- Zincke, Th. und Günther, H. Ueberführung von Pentenderivaten in Indenderivate 1454.
- Zincke, Th. und Küster, Fr. Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und o-Amidophenol 701.
- Zopf, W. Eine neue krystallisirende Flechtensäure 1599.
- Zubkow. Ueber ein  $\alpha$ -Dekanaphten 1019.
- Zumbro, E. A. siehe Bamberger 1775.
- Zuschlag, G. siehe Otto 1086.

# Sachregister.

- Abietinsäure** 1311.  
**Abristol**, Nachweis im Wein 2166.  
**Absorptions- und Waschapparat** 248.  
**Absorptionsspectra**, Bolometrische Untersuchungen 158.  
**Absorptionsvermögen fester Körper für Sonnenstrahlung**, Methode zur Messung 28.  
**Accumulatoren**, Herstellung eines galertartigen Elektrolyts 172.  
**Acenaphten**, sauerstoffhaltige Derivate desselben 1514.  
**Acenaphtenchinon** 1514; Natriumdisulfidverbindung desselben 1514.  
**Acenaphtenon** 1515.  
**Acenaphtylen**, Farbe 1042.  
**Acetaldoxim**, festes 1414.  
**Acetaldoxime**, isomere 813.  
**Acetale**, aromatische, Einwirkung von Aldehyden 1435.  
**Acetaltrimethylammoniumjodid** 819.  
**Acetalyphenylharnstoff** 1112.  
**Acetamidoalkylsalicylsäuren**, Darstellung 1324.  
**Acetamidoantipyrin**, Darstellung 1700.  
**Acetamidobenzylanilin** 1844.  
**Acetamidobenzylbromanilin** 1844.  
**Acetamidobenzylnitrosotoluidin** 1844.  
**Acetamidobenzyltoluidin** 1844.  
**Acetamidodimethylchinolin** 1796.  
**Acetamidomethylchinaldincarbonensäure** 1794.  
**Acetamidomethylchinolincarbonensäure** 1794.  
**Acetamidonaphtol** 1929.  
**Acetamidothymoläthyläther** 1189.  
**Acetanilid**, Einwirkung von nascirendem Brom 1100.  
**Acetanilidonaphtoessäure** 1820.  
**Acetate schwacher Basen**, kryoskopisches Verhalten 88.  
**Acetbromamid** 958.  
**Acetecumidid** 1928.  
**Acetcyanessigester** 955.  
**Acetessigester** 731; Condensationsproduct mit Dioxymethylhydrochinon 1406; Reactionen 1314.  
**Acetessigesterbenzalbenzoylbrenztraubensäureester** 1473.  
**Acetessigsäure**, Bildung im Organismus aus Oxybuttersäure 724.  
**Acetessigsäurederivate** 942.  
**Acetmalonestersäure**, Oxim der 1335.  
**Acetnaphtalidhydrazinsulfosäure** 1145.  
**Acetobuttersäure** 736.  
**Acetohydrastin** 1409.  
**Acetosalicylsäureester**, Herstellung 1319.  
**Aceton** 2168; Bestimmung im Harn 2209; Chlorirung 828; Condensation mit Benzoin mittelst Cyankalium 1468; Condensationen von Chloral und Butylchloral 822; Condensationsproducte durch concentrirte Schwefelsäure 1030; Einwirkung der Salpetersäure 821; Einwirkung von Natrium 826; Löslichkeit von organischen Salzen 826; maſsanalytische Bestimmung 2169; specifisches Gewicht 828.  
**Acetondicarbonsäure**, Einwirkung von Essigsäureanhydrid 781; Einwirkung von Jodsäure 741, 828; Zersetzungsproduct des Zuckerkalkes 877.  
**Acetondicarbonsäureester**, Einwirkung von salpetriger Säure 739.  
**Acetonicotinsäure** 1804; Oximanhydrid und Hydrazonanhydrid 1804.  
**Acetonitril** 955; Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid 995.  
**Acetooxycumaron** 1675.  
**Acetophenon**, Condensationen von Chloral und Butylchloral 822; Condensation durch Erhitzen für sich und

- mit Chlorzink 1443; Condensation mit Desoxybenzoin 1495.
- Acetophenoncarbonsäurehydrazon, Jod-äthylat desselben 1838.
- Acetophenonpikrat 1177.
- Acetopiperon 1582.
- Acetopyridincarbonsäure 1804.
- Acetopyrocatechin 1447.
- Acetoxyfumarsäureester 733.
- Acetoxim, Anlagerung von Blausäure 941; ein basisches Nebenproduct bei der Benzylirung des 1135; Einwirkung von Hydrazinhydrat 1938.
- Acetoxyisocrotonsäureester 732.
- Acetphenylhydrazidoacetanilid 1954.
- Acetphenylsemicarbazid 1955.
- Acetoluidid 1928.
- Acetylaceton, C-Benzoylrites 1498; Abkömmlinge 1681; Einwirkung auf Bromaceton in Gegenwart von Natriumalkoholat 855; Einwirkung des Chlorschwefels 836; Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf die Alkalisalze desselben 1495; Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze desselben 1496; Einwirkung auf Bromaceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat 1680.
- Acetylaceton = Acetyl- $\beta$ -oxypropylen 1471; dibenzoylrites 1498.
- Acetylacetoncarbonsäureäther 1496.
- Acetylacetoncarbonsäuremethyläther 1496.
- Acetylacetonharnstoff 970.
- Acetylacetonthioharnstoff 971.
- Acetylacrylsäure 822.
- Acetyläpfelsäure 771.
- Acetyläpfelsäureanhydrid 771.
- Acetyläthoxyisocrotonsäureester 733.
- Acetyläthoxypropylen 1473.
- Acetylamidoacetophenonoxim 1867.
- Acetylamidoäthylsalicylsäure 1324.
- Acetylamidobenzaldoxim 1866.
- Acetylamidobenzylacetnaphthalid 1851.
- Acetylamidobenzylamin 1866.
- Acetylamidobenzylbromanilin 1850.
- Acetylamidobenzylchloranilin 1849.
- Acetylamidocampher 1538.
- Acetylamidodiphenylharnstoff 1724.
- Acetylamidomethylsalicylsäure 1324.
- Acetylamidophenyläthylamin, Condensation mit Phosphorpentoxyd 1867.
- Acetylamidrazon 1727.
- Acetylbenzoesäure, inneres Anhydrid des Oxims der, 1336.
- Acetylbenzolazonaphtol, Reduction 1929.
- Acetylbenzoyloxypropylen 1470.
- Acetylbenzylbenzamid 1419.
- Acetylbenzylhydroxylamin 1420, 1421.
- Acetylbenzylsalicylamid 1426.
- Acetylcamphelein 922.
- Acetylcarvacrylamin 1193.
- Acetylchrysinmonomethyläther 1580.
- Acetylconiin 1754.
- Acetylcyanessigester, Condensation mit Phenolen 1168.
- Acetyldesmotroposantonin 1371.
- Acetyldibromnitrokresol 1186.
- Acetyldibromphenylhydrazin 1952.
- Acetyldihydroanthrol 1208.
- Acetyldiphenylguanidin 1181.
- Acetyldiphenyläthylamin 1963.
- Acetyldipropionitril 1009.
- Acetyleggoninnitril 1642.
- Acetylen, Bereitung 624; Explosion 233; Metallderivate 624.
- Acetylendicarbonsäure 752.
- Acetylendicarbonsäuredijodid 699.
- Acetylendicarbonsäuremethylester, Einwirkung von Diazobenzolimid 1921.
- Acetylenkupfer 624.
- Acetylenquecksilber 625.
- Acetylen Silber 624.
- Acetylfurfurylester 1665.
- Acetylgallacetobenzophenon 1458.
- Acetylguanin 1983.
- Acetylharnstoff, Bildungswärme 964, 966.
- Acetylhydroisocarbostyryl 1829.
- Acetylisophotosantonlacton 1366.
- Acetylmethylamidobenzoesäure 1280.
- Acetylmethylisindazol 1867.
- Acetylnicotin, Darstellung 1774.
- Acetylnitrokresol 1186.
- Acetylnitrophenylhydrazin 1722.
- Acetylopiazon 1939.
- Acetyloxychinolin, Verhalten gegen Chlorkalk 1805.
- Acetyloxyfumarsäureester 733.
- Acetyloxypropylen = Acetylaceton 1471.
- Acetylphenanthrenhydrochinon 1469.
- Acetylphenyläthylamin 1107.
- Acetylphenylpyrazolidin 1692.
- Acetylsalicylsäureester 1315.
- Acetylsalicylsäurenaphthyläther 1318.
- Acetylsalicylsäurephenyläther 1318.
- Acetylschleimsäure 802.
- Acetylsuccinylphenylhydrazin 1944.
- Acetylsufoacetamidinsäure 995.
- Acetyltetrahydroisochinolin 1827.
- Acetylxylenol 1188.
- $\delta$ -Achroglobin 1981.
- Achroodextrin 894; durch Abbau der Stärke bei Diastasewirkung 891.
- Acidimetrie, Verwendung von Boraxlösung 2047.

- Ackererde, ammoniakalische Gährung 328.  
 Aconin 1601.  
 Aconitalalkaloide 1601, 1602, 1603, 1604.  
 Aconitin 1600; Umwandlung in Isaconitin 1603.  
 Aconitingoldchlorid, Modificationen 1603.  
 Aconitum Napellus, Alkaloide 1600.  
 Acridinfarbstoffe, neue Bildungsweise 1818.  
 Acridingruppe 1814; Synthese 1814.  
 Acridon 1815.  
 Acrosazon 820.  
 Acrylamid 960.  
 Acrylamide, substituierte, 959.  
 Acrylchlorid 697; Einwirkung auf Alkohole und Phenole 688.  
 Acrylnitril 1007.  
 Acrylsäure, Darstellung 697; Methylamid 959; einige von ihr derivierende Ketone 1451.  
 Acrylsäureanhydrid 698.  
 Additionswärme 632.  
 Adenin 991, 1985; Alkylderivate 991; Constitution 992, 993; Verbreitung in den Organen 2033.  
 Adeninpikrat, Löslichkeit 2249.  
 Adenylsäure 1885.  
 Adeps Lanae, reines neutrales Wollfett 1236.  
 Adipinketon 829; im Holzöl 830.  
 Adonit, ein neuer Pentit 663; ein kristallisierender Körper aus Adonis vernalis 1579.  
 Adsorptionsvermögen 21.  
 Aenderungen des Gesamtgewichts 1.  
 Aepfelpektin, daraus entstehende Zuckerart 853.  
 Aepfelsäuren, substituierte 771; und Fumarsäure, Verbindungen mit den aromatischen Aminen 1128.  
 Aepfelsäureverbindungen, Stereochemie 771.  
 Aesculin, Umwandlung im Organismus 1570.  
 Aethan, Verhältniss der specifischen Wärmen 22.  
 Aethanalamin 817.  
 Aethanhexacarbonsäureester, Elektrolyse 194.  
 Aethanoyläthylbenzol 1487.  
 Aethanoyldimethylbenzol 1487.  
 Aethanoylmesitylen 1488.  
 Aethanoyltoluol 1487.  
 Aethantetracarbonsäureester, Elektrolyse 193.  
 Aethanoyltripropyltain 933.  
 Aethanoylxylyl 1487.  
 Aethenyläthyltoluylenamidin 1152.  
 Aethenylamidoxim, Verhalten gegen Benzolsulfochlorid 1088.  
 Aethenylamidoximbenzolsulfosäureäther 1088.  
 Aethenylamidothionaphthol 1918.  
 Aethenyltolyltriamidotoluol 1512.  
 Aethenylmethyltoluylenamidin 1150.  
 Aether 664; an Glas, Capillaritätscoefficiente 36; Darstellung 674; zusammengesetzte, im Weine 2162; Zersetzung durch Wasserstoffsäuren 664; und Wasser, Siedepunkt der Gemische 76; tertiärer Alkohole, Synthese aus Olefinen und organischen Säuren 622.  
 Aetherische Lösungen, Temperaturcoefficienten der elektrischen Leitfähigkeit 190.  
 Aetherische Oele 1542, 2241; Bestimmung in destillirten aromatischen Wässern 2242; Bildung im Pflanzenkörper 1566; Botanik und Chemie derselben 1559; Destillation und Trennung des Oels vom Wasser 266; echte 1560; Fortschritte auf diesem Gebiete 1559; Prüfung 2242; terpenfreie 1559; von Aspidium flix mas 714.  
 Aetherschwefelsäuren secundärer Alkohole 675.  
 Aethoxalylimidobutyronitril 957.  
 Aethoxyacetylamidochinolin, Darstellung 1799, 1800.  
 Aethoxyamidoacetylcymidin 1189, 1190.  
 Aethoxyamidochinolin 1799, 1800.  
 Aethoxyamidocymol 1189.  
 Aethoxyamidodiphenylamin 1926.  
 Aethoxyantipyrin, Darstellung 1701.  
 Aethoxybenzoylamidochinolin, Darstellung 1799.  
 Aethoxybenzylmalonsäureester 759.  
 Aethoxybenzylnatriummalsäureester 759.  
 Aethoxybernsteinsäure, optisch active 770.  
 Aethoxybromacetylcymidin 1189.  
 Aethoxybromchinolin 1799.  
 Aethoxychloracetylcymidin 1189.  
 Aethoxycrotonsäure 731.  
 Aethoxycrotonsäureester 731.  
 Aethoxydiäthylamidobenzophenon 1460.  
 Aethoxydimethylamidobenzophenon 1460.  
 Aethoxydiphenylamin 1926.  
 Aethoxyfumarsäureester 733.  
 Aethoxyhydracetin, Darstellung 1965.  
 Aethoxyisobernsteinsäure 758.

- Aethoxymaleinsäure 752.  
 Aethoxymethylenacetessigester 730.  
 Aethoxymethylenacetylaceton 730.  
 Aethoxymethylenmalonsäureester 731.  
 Aethoxynitrochinolin 1799, 1800.  
 Aethoxyloxyppyridindicarbonestersäure, Isomeres der 1741.  
 Aethoxynitrocymol 1189.  
 Aethoxyphenylamidochinolin 1798.  
 Aethoxyphenyldimethylpyrazolon 1700, 1702.  
 Aethoxyphenylglyoxal 1436.  
 Aethoxyphenylhydrazin, Darstellung 1965.  
 Aethoxyphenylmethylpyrazolidon, Darstellung 1700, 1701.  
 Aethoxyphenylmethylpyrazolon, Darstellung 1700, 1701, 1702.  
 Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbon-säure 1701.  
 Aethoxyphenylphtalimid 1383.  
 Aethoxypropionsäure 758.  
 Aethoxypyron- oder Aethoxycumalin-dicarbonsäureäthyläther, Einwirkung von Ammoniak unter Ausschluss von Wasser 1741.  
 Aethoxysulfonamidbenzoesäure 1907.  
 Aethoxytoluolsulfonamid 1907.  
 Aethoxytoluolsulfosäure 1187; Löslichkeit des Bariumsalzes 1906.  
 Aethoxytoluolsulfosäurechlorid 1187.  
 Aethylacetat, Verdampfungswärme 36; Molekulargewicht im flüssigen Zustande 38.  
 Aethylacetylacetessigester 733.  
 Aethylacetylaceton 1472.  
 Aethylacridon 1816.  
 Aethylacrylamid 960.  
 Aethyladenin 992.  
 Aethyläther, Darstellung mittelst aromatischer Sulfosäuren 673; und seine Homologen, Darstellung vermittelt aromatischer Sulfosäuren 672.  
 Aethylalkohol, Chlorirung 648; im Eucalyptusöl 2023; Molekulargewicht im flüssigen Zustande 39; Verdampfungswärme 35; Vorkommen im deutschen und türkischen Rosenöl 646.  
 Aethylanilin, Condensation mit Formaldehyd 815; Nitrosamine von, Einwirkung von Harnstoff 1094; Einwirkung von nascirendem Brom 1099; von ihm sich ableitende Quecksilberverbindungen 1973.  
 Aethylapocinchinoxysäure, Lacton derselben 1625, 1626.  
 Aethylapocinchensäure 1625.  
 Aethylarabinosid 864.  
 Aethylbenzhydroximessigsäure 934.  
 Aethylbenzhydroximsäure 1265, 1266.  
 Aethylbenzoesäure 1487.  
 Aethylbenzoin 1462.  
 Aethylbenzol 1023; Einwirkung von Sulfurylohlrid 1025; kritische Gröfsen 25; Einwirkung von Malonylchlorid 1485.  
 Aethylbenzolazocyanessigsäure 1935.  
 Aethylbenzolsulfochlorid 1025.  
 Aethylbenzolsulfon 1025.  
 Aethylbenzoylessigsäure, Oxim der, Anhydridbildung 1335.  
 Aethylbenzylanilin, Sulfosäuren 1132.  
 Aethylbernsteinsäure, Anhydridbildung 747.  
 Aethylbromid, Verhältnifs der specifischen Wärmen 22.  
 Aethylbutylthioharnstoff 974.  
 Aethylcamphersäure, Elektrolyse des Natriumsalzes 766.  
 Aethylcamphersäureester 768.  
 Aethylcarpain 1609.  
 Aethylcarpainäthyljodid 1610.  
 Aethylchinolin 1764.  
 Aethylchinonoxim 1504.  
 Aethylchinovosid 863, 865.  
 Aethylchloramin 914.  
 Aethylchlorid, Verhältnifs der specifischen Wärmen 22.  
 Aethylcrotonsäure 746.  
 Aethylcuprein 1623.  
 Aethylcymylketon 1451.  
 Aethyldesoxybenzoin 1492.  
 Aethyldicarboxylglutaconsäureäthyläther 1760.  
 Aethyldihydroxypyridin 1760.  
 Aethyldiketotetrahydrochinazolin 1852.  
 Aethyldinitrodihydrophenazin 1894.  
 Aethyldiphenylacetonitril 1299.  
 Aethyldiphenyldihydrotoluchinoxalin 1893.  
 Aethyldiphenylessigsäure 1299.  
 Aethyldiphenylmaleinimid 1361.  
 Aethylen, Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8; Molekularrefraction 42; Verhalten gegen Nitrosylchlorid 644.  
 Aethylenbenzazimid 1279.  
 Aethylenbromid, Einwirkung auf Trimethylamin 920; Einwirkung auf Phenylhydrazin 1949.  
 Aethylenchlorhydrin, Einwirkung von Phenylhydrazin 1950.  
 Aethylenchlorid, Schmelzpunkt 98; Verdampfungswärme 36.  
 Aethylencyanhydrin 1007.



- Aethylencyantrimethyldihydropyridon 1747.  
 Aethylenäthyläthylendiaminbromid 924.  
 Aethylenäthylsulfon, Verhalten im Stoffwechsel 803.  
 Aethylenamidoäthylcrotonsäureäthylester 943.  
 Aethylenamidocrotonsäuremethylester 942.  
 Aethylenamidomethylcrotonsäureäthylester 942.  
 Aethylenamin- und Acetessigsäurederivate, Condensationsproducte 942; Einwirkung auf Nitrophenole, deren Aether und correspondirende Halogenverbindungen 1100.  
 Aethylen-di-diphenylmaleinimid 1361.  
 Aethylen-diphenylsulfon, Verhalten gegen Schwefelwasserstoff 1086.  
 Aethylen-disulfinsäure 679.  
 Aethylen-disulfonamide, aromatisch substituirte 1090.  
 Aethylenoxamsäure 976.  
 Aethylenoxyd, Structur 165.  
 Aethylester der activen Glycerinsäure, Dichte und Drehung 43.  
 Aethylesterweinsäure, Drehung der Salze 791.  
 Aethylformiat, Verdampfungswärme 36.  
 Aethylglucosid 863, 864.  
 Aethylglutaconsäure - Aethyläther 1760.  
 Aethylglycerat, Drehungsvermögen 45.  
 Aethylgrün, Lichtempfindlichkeit 136.  
 Aethylguanin 1983.  
 Aethylharnstoff, Bildungswärme 966; Neutralisations-, Lösungs- und Bildungswärme 963; Umwandlungswärme 967.  
 Aethylhemiacetal 1506.  
 Aethylhomapocinchensäure 1627.  
 Aethylhydroxylamin 918, 918.  
 Aethylenchlorid, Verdampfungswärme 36.  
 Aethylen-diacetessigester 1474.  
 Aethylen-diacetylthylsulfon, Verhalten im Stoffwechsel 803.  
 Aethylen-dinaphthylenoxyd 1077.  
 Aethylen-nicotin 1775.  
 Aethylenpropionsäure 702, 705.  
 Aethylisoamylthioharnstoff 974.  
 Aethylisobutylthioharnstoff 973.  
 Aethylisopropylessigsäure 692.  
 Aethylisopropylmalonsäure 691.  
 Aethylisopropylmalonsäureäthylester 691.  
 Aethylmalonamid 1760.  
 Aethylmercaptol 802.  
 Aethylmethylenamin 915.  
 Aethylloxazoxazindicarbonester 740.  
 Aethylloxyd, Molekulargewicht im flüssigen Zustande 38.  
 Aethylnaphtophenazoniumhydroxyd 1898.  
 Aethylnaphtophenazoniumjodid 1898.  
 Aethylnitritlösungen, Laboratoriumsnotiz 676.  
 Aethylphenanthridon 1822, 1823.  
 Aethylphenonaphtacridon 1820.  
 Aethylphenyldiketohydrinden 1478.  
 Aethylphenylen-diazosulfon-pikrat 1914.  
 Aethylphenylketoxim 834.  
 Aethylphenyloxamsäure 977.  
 Aethylpiperidin, Goldsalz 1752.  
 Aethylpropylätherschwefelsäure 676.  
 Aethylpropyltriphenylpseudodithiobirete 1119.  
 Aethylpyridon 1763.  
 Aethylresorcyglyoxylsäure 1449.  
 Aethylresorcyssäure 1449.  
 Aethylrhannosid 864.  
 Aethylsalicylsäure 1315.  
 Aethylsuccinilobernsteinsäureester 1021.  
 Aethyltartrate der Alkalien 791.  
 Aethyltartronsäure 1010.  
 Aethylthionaminsäure 912.  
 Aethylthiotetrahydrochinazolin 1852.  
 Aethyltoluylendiamin 1151.  
 Aethyl-p-toluidinsulfosäure 1132.  
 Aethyltrimethylammoniumhydroxyd 819.  
 Aethylvalerat, Drehungsvermögen 45.  
 Aetzkalkien, Gewinnung aus Carbonaten 447.  
 Aetzkali, Elektrolyse von, und Alkalichlorid 446.  
 Affinität, Deutung 603.  
 Affinitätsbestimmungen, spectrophotometrische 160.  
 Agriculturchemie 2028, 2029.  
 Alangin 1604.  
 Albumin, Ausscheidung der Diffusionsäfte 872; des Hühnereies 1976.  
 Albuminate 1975.  
 Albuminscheidewand für elektrolytische Zellen 192.  
 Albumoid des Auges 2030.  
 Albumose, Molekulargewicht 1987.  
 Albumosefällung 1989.  
 Albumosen 1987, 1988; Diffusion 1988; Einwirkung von Bakterien 1989.  
 Alcapton 1850.  
 Alcaptonharn 1350.  
 Alcaptonurie 1351.  
 Aldehyd, Bildung bei der Alkoholgährung 816.

- Aldehyde 813, 1413, 2168; Einwirkung auf polyvalente Phenole, aromatische Acetale 1435; und Amine, Farbenreactionen ohne Säurezusatz 1094; und Ketone, aliphatische, Oxydation durch Salpetersäure 820; und Ketone, Condensation mit Desoxybenzoin 1492.
- Aldehydcamphen 1555.
- Aldehydguajacolcarbonsäure, Herstellung 1350, 1436.
- Aldoxime, aliphatische, Isomerie 813; aromatische, Verhalten gegen Isocyanate 1427; stereoisomere, Chlorhydrate 607; über ihren festen Zustand 1414; Verbindungen mit Ohloral 825.
- Algarobille 2028.
- Algarobogerbsäure 2028.
- Algin, Gummi der Algen 906.
- Alginsäure 906.
- Aliphatische Säuren 2169.
- Alizarin, Formamide 1517; und seine Analogen, Darstellung von Oxydationsproducten 1520; aus Chaywurzel 1592; Monomethyläther desselben aus Chaywurzel 1592.
- Alizarinbordeaux, Homologes 1518; Darstellung von Farbstoffen 1519; und seine Analogen, Darstellung von Farbstoffen 1520.
- Alizarinbordeauxschwefelsäureäther, Darstellung einer Sulfosäure der stickstoffhaltigen Farbstoffe aus demselben 1521.
- Alizarinchinolin, Darstellung 1518.
- Alizarincyanine, Darstellung von Farbstoffen aus der Classe der 1520.
- Alizarinfarbstoffe, neue, Darstellung 1519, 1522; stickstoffhaltige, Darstellung von Sulfosäuren 1521.
- Alizarinpentacyanin 1519.
- Alizarinreihe, Darstellung hydroxyreicher Farbstoffe derselben 1519; Darstellung stickstoffhaltiger Farbstoffe 1520, 1521.
- Alkalialuminat, Darstellung 527; Zers. in Gegenwart fester Thonerde 527.
- Alkalibicarbonate, Fabrikation durch elektrolytische Zersetzung 444.
- Alkalibleihaloide 487.
- Alkaliborate 516.
- Alkalicarbonat, elektrolytische Herstellung 445; Fabrikation durch elektrolytische Zersetzung 444; aus Alkalinitrat 448.
- Alkalichlorate, Darstellung 450.
- Alkalichloride, Elektrolyse 444; Spectrum 150.
- Alkalichromate, Technologie 567.
- Alkalicellulose 883.
- Alkalidichromate, Technologie 567.
- Alkalien, Fabrikation 446; massanalytische Bestimmung in Alkaliarseniten 2093; ultraroth Spectren 151.
- Alkalimetalle, Apparate zur elektrolytischen Darstellung 437; elektrolytische Darstellung 444, 445.
- Alkalimetrie, Borax als Grundlage derselben 2046.
- Alkaliorthophosphate 349.
- Alkalisalze, Elektrolyse 445, 446.
- Alkalisperoxyd, Herstellung 440.
- Alkaloide 1600, 2245; Bestimmung 2246; Bestimmung in den Pflanzen 2249; Bestimmung in galenischen Präparaten 2247; Bestimmung mittelst Quecksilberjodid-Kaliumjodid 2246; Constitution 1600; Furfurolreactionen 1600; Methode, dieselben aus Extracten abzuscheiden 2246; Untersuchung 2247.
- Alkylaniline, Gehaltsbestimmung 2231.
- Alkylmalonsäureester, gebromte, Einwirkung auf Natriummalonsäureester 751.
- Alkohol, absoluter 646; Aether und Chloroform, Abscheidung von gelösten, festen oder flüssigen Stoffen ohne Verdampfung des Lösungsmittels 648; Dichte des Dampfes 8; Reinigung des käuflichen 647; und Wasser, Destillation der Gemische 75; und werthvolle Nebenproducte, Gewinnung einer höheren Ausbeute 2004.
- Alkoholbestimmung in gehaltreichen Weinen 2152; im Weine, Apparate 2161.
- Alkohole 645, 1234, 2159; einwerthige, Erkennung und quantitativer Nachweis 2159; der Fettreihe, Condensation mit aromatischen Kohlenwasserstoffen 1022; höhere, Bildung bei der Gährung durch fremde Organismen 2005; höhere, Nachweis im Weingeist 2162; künstliches Altern 648; Reinigung durch Natriumdioxyd 647.
- Alkoholische Getränke 2159.
- Allantoin, Bildungswärme 964, 966.
- Allgemeines zur anorganischen Chemie 282.
- Allocinchonin 1632.
- Allophansäureäthylester 972.
- Allophansäureamylester 972.
- Alloxan, Bildungswärme 966, 984.

- Alloxanreihe, Verbindungen der, Producte der Einwirkung von o-Amidoditolylamin 1160.  
 Alloxantin, Bildungswärme 966; Lösungs- und Bildungswärme 985.  
 Alloxanylamidotilylamin 1161.  
 Alloximsäure 1311.  
 Allylalkohol 655; Entstehung durch Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin 675.  
 Allylbenzamid 1260.  
 Allylcampheylsulfoharnstoff 922.  
 Allylcinnamid 1261.  
 Allylcyantrimethyldihydropyridon 1745.  
 Allyldihydrochinazolin, Synthese desselben 1865.  
 Allylessigsäure 694, 705.  
 Allylindol 1956.  
 Allylindolcarbonsäure 1956.  
 Allylmalonsäure 694.  
 Allylmethylindol 1956.  
 Allylmethylindolcarbonsäure 1956.  
 Allylphenylhydrazin, unsymmetrisches, Derivate desselben 1955.  
 Allylphtalimid 1261.  
 Allylsuccinimid 1261.  
 Allylsulfoharnstoff, Fixirmittel 143.  
 Allyltetrahydrochinazolin 1865.  
 Allyltolyldiazin 1956; unsymmetrisches, Derivate desselben 1955.  
 Allylverbindungen, Umwandlung in Propenylverbindungen 1215.  
 Aluminate, Zersetzung durch Kohlen-säure 528.  
 Aluminium 520; Bestimmung im Ferro-aluminium 2112; und Eisenoxyd, Bestimmung in Mineralphosphaten 2120; in Knochenkohle 2121; Darstellung durch elektrolytische Reduction von Aluminiumsulfid 521; Darstellung und Verwendbarkeit 524; Gewinnung aus Doppelsulfiden 520; Einwirkung von lufthaltigem Wasser 523; Legirung mit Antimon 521; Löthverfahren 522; Oxydationserscheinungen bei Berührung mit Quecksilber 524; spectralanalytische Auffindung 157; Spectrum 149, 152; Verdampfung 203; unreines, Verhalten an der Luft 523; Verhalten zu Quecksilbersalzen 525; Widerstandsfähigkeit gegen Wasser 523.  
 Aluminiumammoniumfluorid 409.  
 Aluminiumantimonid 521.  
 Aluminiumapparate 260.  
 Aluminiumborbronze 513.  
 Aluminiumchlorid, Einwirkung auf Chloride und Bromide mit aromatischem Kohlenwasserstoffreste 1046; Synthesen mittelst 1022; Verbindungen mit Ketophenolen 1974; Verbindungen mit Phenolen 1974; Verbindungen mit Phenyläthern 1974; Verbindungen mit Säurechloriden 1974.  
 Aluminiumfluorid, Leitfähigkeit und Gefrierpunkt 297.  
 Aluminiumlegierungen, Darstellung 522.  
 Aluminiumloth 522.  
 Aluminiumoxyd, Verhalten bei hoher Temperatur 205.  
 Aluminiumphosphate 351, 353.  
 Aluminiumsuboxyd 526.  
 Aluminiumsulfat, Fabrikation 530.  
 Aluminiumverfahren der Gegenwart 520.  
 Amalgambildung, Einfluss von Reibungs-elektricität 166, 502.  
 Amalgame des Wismuths und Magnesiums, specifische Wärme 108; thermometrische Untersuchungen 108.  
 Amalinsäure 985.  
 Amarsäure 1493; Oxydation 1494; Verhalten gegen Ammoniak 1493.  
 Amarsäureanhydrid 1493; Verhalten gegen Mineralsäuren 1494.  
 Ameisensäure, Dichten der wässrigen Lösungen 62; wasserfreie, Leitfähigkeit 187.  
 Ameisensäureamyläther, Darstellung aus Olefinen durch Chlorzink 622.  
 Amethylcamphonitroketon 1538.  
 Amid der Schwefelsäure 343.  
 Amide, Darstellung 957.  
 Amidinbasen, amidirte 1162.  
 Amidoacetal, Derivat des 1089.  
 Amidoacetaldehyd 817.  
 Amidoacetrnaphthalid, Darstellung einer Monosulfosäure 1144.  
 Amidoacetrnaphthalidsulfosäure 1145.  
 Amidoaceton, Darstellung 952; Ueberführung in Dimethylpyrazin 954.  
 Amidoacetophenon 1626.  
 Amidoacetylphenylhydrazin 1723.  
 Amidoäthoxydiphenylamin 1925, 1926.  
 Amidoäthylbenzoesäure 1828.  
 Amidoäthyltoluylat 1289.  
 Amidoalizarin, Darstellung eines blauen Farbstoffs durch Condensation mit Formaldehyd 1250, 1518.  
 Amidoalkylsalicylsäuren, Darst. 1324.  
 Amidoalkyltoluidin 1159.  
 Amidoantipyrin, Darstellung 1700.  
 Amidoazimidobenzol 1922; Verhalten gegen Diazverbindungen 1923.  
 Amidoazobenzol und Thionylchlorid 1104.

- Amidobarbitursäure 984.  
 Amidobenzäthylenamid 1279.  
 Amidobenzaldehyd, Darstellung in wässriger saurer Lösung 1415.  
 Amidobenzamid, Abkömmlinge des 1279.  
 Amidobenzenyldiäthylenamin 1162.  
 Amidobenzenyldiäthylenamin 1163.  
 Amidobenzhydrazid 1280.  
 Amidobenzoessäure, Isomerie der 1275; Löslichkeit der drei isomeren, in neutralen Lösungsmitteln 1275; Löslichkeitscoefficienten in Aether und Alkohol 1276; und Thionylchlorid 1104.  
 Amidobenzoessäureester des Guajacols und Eugenols, Darstellung 1280.  
 Amidobenzoylphenol 1281.  
 Amidobenzoylguajacol 1280.  
 Amidobenzoylhydrazine, Darstellung 1937.  
 Amidobenzylacetanilid 1843.  
 Amidobenzylacetbromanilin 1843.  
 Amidobenzylacetatoluid 1846.  
 Amidobenzyläthylamin 1847.  
 Amidobenzylanilindiphenylsulfon 1848.  
 Amidobenzylanilin 1843, 1847.  
 Amidobenzylamin 1850.  
 Amidobenzylbromanilin 1849, 1863.  
 Amidobenzylbromphenylhydrazin 1860.  
 Amidobenzylchloranilin 1849.  
 Amidobenzylchlorphenylhydrazin 1860.  
 Amidobenzylhydrazine 1859.  
 Amidobenzylmethylamin 1847.  
 Amidobenzylmethylamin 1850, 1851.  
 Amidobenzylmethylhydrazin 1861.  
 Amidobenzylphenetidin 1850.  
 Amidobenzylphenetylhydrazin 1861.  
 Amidobenzylphenylhydrazin 1859.  
 Amidobenzyltoluidin 1856.  
 Amidobenzyltoluidindichlorhydrat 1848.  
 Amidobenzyltoluidindiphenylsulfon 1849.  
 Amidobenzyltolylhydrazin 1860.  
 Amidobromchinolin 1787, 1788.  
 Amidocampher 1537.  
 Amidocamphersäureanhydrid 763.  
 Amidocapronaldehyd 1749.  
 Amidochinaldin 1797.  
 Amidochinolin 1790.  
 Amidochinoline, Darstellung 1797.  
 Amidochlorchinolin 1782, 1784, 1785.  
 Amidochlorstyrol 1139, 1338.  
 Amidocrotonsäureanilid, Darstellung 1112.  
 Amidodialkyltoluidine 1109, 1159.  
 Amidodibenzylamin 1851.  
 Amidodichlorbenzol, Einwirkung von salpetriger Säure 1920.  
 Amidodihydromethylketol 1777.  
 Amidodimethylanilin 1938; Formyl-derivat 1158.  
 Amidodimethylchinolin 1796.  
 Amidodiphenylmethan 1814.  
 Amidoditolylamin 1148; Producte seiner Einwirkung auf die Verbindungen der Alloxanreihe 1160; Darstellung 1161.  
 Amidoessigsaurer Harnstoff, Bildungswärme 964.  
 Amidoguanidin, Verbindung mit Glucose 850; Triazolderivate aus demselben 1732.  
 Amidohexahydrocymol 1549.  
 Amidohydrinden 1453.  
 Amidodiimidohydrochinon 1508.  
 Amidoisobutyllessigsäure = Leucin 944.  
 Amidoisochinolin 1833, 1835.  
 Amidokresol, elektrolyt. Darstellung 195; Dibenzoylderivat 1381.  
 Amidokresotinsäure, elektrolyt. Darstellung 196.  
 Amidoketon 952.  
 Amidomalonylguanidin 930.  
 Amidomethoxychinolin 1799.  
 Amidomethylchinaldin 1795.  
 Amidomethylchinaldincarbonensäure 1794.  
 Amidomethylchinolin 1794.  
 Amidomethyltriazol 1732.  
 Amidonaphtindon 1899.  
 Amidonaphtoëdisulfosäure 1342.  
 Amidonaphtol, Darstellung aus 9-Amidonaphtalinsulfosäure 1201; Einwirkung von salpetriger Säure 1514.  
 Amidonaphtolcarbonensäure 1344.  
 Amidonaphtoldisulfosäuren 1205.  
 Amidonaphtoldisulfosäure, Darstellung 1206, 1207; Darstellung aus der Diamido- $\alpha$ -naphtalindisulfosäure 1206; Umwandlung aus Diamidonaphtalindisulfosäure 1207; Verwandlung in Dioxynaphtalindisulfosäure 1222.  
 Amidonaphtolsulfosäuren 1205.  
 Amidonicotinsäure 1757.  
 Amidooxanthrachinolinchinon 1810.  
 Amidooxynaphtoëdisulfosäure 1342, 1344.  
 Amidophenetol, Derivate 1182.  
 Amidophenetoloxaminsäure 1182.  
 Amidophenol 1179; alkylirtes, Darstellung 1183; und dessen Aether, Einwirkung von Phthalsäureanhydrid 1385; und seine Derivate 1177; Einwirkung von Natriumsulfid auf die Salze 1178; elektrolytische Darstellung 195, 196, 1079; Oxydation mit Natriumsuperoxyd 1096; durch Re-

- duction des Nitrobenzols 1080; Verhalten gegen Thionylchlorid 1104.
- Amidophenoläther, Darstellung 1183; und aromatische Oxaldehyde, Herstellung von Condensationsproducten 1184.
- Amidophenoldisulfosäuren, Darstellung 1197.
- Amidophenolphtaleingruppe, Darstellung von Farbstoffen 1383, 1384.
- Amidophenolsulfonsäure, Darstellung durch Elektrolyse 1080; Darstellung 1197.
- Amidophenyläthylamin 1867.
- Amidophenylanthranilsäure 1815.
- Amidophenylchinolin 1797.
- Amidophenyldihydrochinazolin, Synthese 1864.
- Amidophenylendiazosulfid 1916.
- Amidophenylmethyloxybiazolon 1723.
- Amidophenyltetrahydrochinazolin 1885.
- Amidophosphorsäure 368, 1174, 1966.
- Amidopropionsäure 936.
- Amidopropionsäureäthylester 937.
- Amidopropionsäuremethylester 937.
- Amidopropylmethylketon 955.
- Amidopropyltoluylat 1289, 1290.
- Amidopyridin 1757.
- Amidosäuren, Bildung aus den Anhydriden zweibasischer Säuren 946.
- Amidosalicylsäure, elektrolytische Darstellung 196.
- Amidostyrol 1139.
- Amidosulfonsäuren, aromatische, Affinitätsgrößen 183.
- Amidotriphenylmethan 1145.
- Amidotoluchinontolylimid 1510, 1511.
- Amidotolylurethan 1127.
- Amidovaleraldehyd 1749; essigsaures Hydrazon desselben 1749.
- Amidoxime, Einwirkung von Benzolsulfochlorid 1088.
- Amidoxylbuttersäure 941.
- Amidoxylbutyronitril 940.
- Amidoxylcaprylsäure, Nitril der 942.
- Amidoxylisobuttersäureamid 941.
- Amidoxylisobutylessigsäure 942; Nitril 942.
- Amidoxylisobutyronitril 941.
- Amidoxylpropionsäure 941.
- Amidoxylsäuren 940.
- Amidoxylvaleriansäure 941.
- Amin,  $C_6H_7NH_2$  639.
- Amine und Aldehyde, Farbenreactionen ohne Säurezusatz 1094.
- Amine, aromatische, Darstellung und Eigenschaften der n-Oxychloride 1109; neue Bildungsweise secundärer aromatischer 1097; Lösungen in Säuren 189; Nitrite 907; Wärmetönung bei der Mischung mit Säuren 1093.
- Aminoaldehyde 932.
- Aminobutendiamid 980.
- Aminoderivate 1093.
- Aminodimethylbutan, einige Derivate und sein Verhalten gegen salpetrige Säure 654.
- Aminoheptan 907.
- Aminoheptamethylen 833.
- Aminoketone 932.
- Aminomethylenglutaconsäuremethylester 779.
- Aminopentan 907.
- Aminopentanon 955.
- Aminosäuren 932.
- Aminotriskaidekansäure aus Oxybrassinsäure 712; Ester 713.
- Aminovaleriansäure, normale, Umwandlungsproducte 943.
- Ammon - Cupriammoniumacetochlorid 683.
- Ammoniak, Apparat zur Bestimmung 2067; Bestimmung in Ammoniakwasser und ähnlichen Flüssigkeiten 2067; Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8; Einwirkung auf Hypochlorite 328; Gewinnung 329; im Mageninhalt 2039; und Methylamin, Gewinnung aus den Dämpfen der Destillieren 913; Nachweis mit Nefeler'schem Reagens 2066; -Oxygenflamme, Spectrum 150; einige Reactionen 549; Reactionen bei niedrigen Temperaturen 411, 566.
- Ammoniakderivate des Methylaldehyds 914.
- Ammoniakgas, Einwirkung auf Superoxyde 328.
- Ammoniaksofabrikation 443.
- Ammoniakverbrennung, Vorlesungsversuch 280.
- Ammoniumbleibromide 484.
- Ammoniumbleichchloride 484.
- Ammoniumbleihaloide 484, 485.
- Ammoniumbleijodid 484.
- Ammoniumcarbonat, Herstellung aus Gaswasser 330.
- Ammoniumchromat, Krystallform 568.
- Ammoniumdichromat, Lichtempfindlichkeit 138.
- Ammoniumdoppelfluoride 409.
- Ammoniummolybdoselenit 575.
- Ammoniumnitrat, Darstellung 331.
- Ammoniumpikrat 1177.
- Ammoniumsulfocyanat, Bildungswärme, Umwandlungswärme 967.

- Ammoniumtetrachromat 570.  
 Amylalkohol, activer, Bereitung aus Fuselöl und activer Valeriansäure 652; activer, Molekularvolum 32; im Eucalyptusöl 2023; normaler, primärer 649; vierter, primärer 650.  
 Amylaldehyd im Eucalyptusöl 2023.  
 Amylamin, primäres 638.  
 Amylanisol 1193.  
 Amyldichloramin 914.  
 Amylen, thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32; Verbindung mit Chlorzink 621; reines, Herstellung 622; käufliches, Zusammensetzung 623; Verb. gegen Nitrosylchlorid 644.  
 Amylenbromid, Einwirkung auf Trimethylamin 920.  
 Amylester, Bildung aus Säuren und Amylen 226.  
 Amylharnstoff 969.  
 Amylodextrin 894; Darstellung durch Abbau der Stärke bei Diastasewirkung 891.  
 Amylorthocampfersäureester 766.  
 Amylphenol 1193.  
 Amylpseudonitrol 637.  
 Amylthionaminsäure 912.  
 Amylthionaminsäures Amylamin 912.  
 Analgen, Isomere und Verwandte desselben 1798.  
 Analyse anorganischer Stoffe 2042.  
 Analyse organischer Stoffe 2149.  
 Analytische Chemie, Fortschritte 2042.  
 Anderson'sche Reaction 1755.  
 Anemonin, Vorkommen 1570.  
 Anemonsäure 1570.  
 Anethol aus Estragonöl 1194; Einwirkung von salpetriger Säure 1194.  
 Angelicasäure und Tiglinsäure, Bromadditionsproducte 699.  
 Angelicasäuredibromür, Gemische mit Tiglinsäuredibromür, Ermittlung ihrer Zusammensetzung 698.  
 Anhydroaconitin 1603.  
 Anhydrobisdiketohydrinden 1475.  
 Anhydroecgonin, Constitution 1635; Uebergang in Dihydrobenzaldehyd 1638.  
 Anhydroecgoninäthylester 1635.  
 Anhydroglycogallol 1459.  
 Anhydrohippursäureester 1262.  
 Anhydro - pentamethylolhydroxyvaleriansäurelacton 736, 737.  
 Anhydrosulfaminbenzoessäure, Stärke der 1284.  
 Anilide, Darstellung diacidylirter 1111; und Toluide, welche in zwei Modificationen auftreten 1110.  
 Anilidoacetopyrocatechin 1448.  
 Anilidoacrylsäure 1123.  
 Anilidocampfersäureanhydrid 762.  
 Anilidochlorkohlensäureester 1266.  
 Anilidohippuroflavin 1264.  
 Anilidoindulin 1597.  
 Anilidonaphtöessäure 1343.  
 Anilidophenol 1325.  
 Anilidophenyldiketohydrinden 1478.  
 Anilidophosphorsäurechlorid 1109.  
 Anilidosalicylsäure, Darstellung und Eigenschaften 1324.  
 Anilidoxim 1483.  
 Anilin 1079; Chlorderivate 1097; directe Umwandlung in Nitrobenzol 1096; Einwirkung von Formaldehyd 1094; elektrolytische Darstellung 196; Oxydation mit Natriumsuperoxyd 1096; Producte seiner Einwirkung auf Dibrombernsteinsäure 1123; Wärmetönung beim Mischen mit Fettsäuren 1093.  
 Anilinazobrenzcatechin 1933.  
 Anilinazohydrochinon 1933.  
 Anilinazohydrochinonbenzoat 1933.  
 Anilinbasen, Oxydation mit Natriumsuperoxyd 1096.  
 Anilinöle, Analyse 2231.  
 Anilinomethylenglutaconsäure 780.  
 Anilinomethylenglutaconsäuredimethylester 780.  
 Anilinomethylenglutaconsäuremethylester 781.  
 Anilinoxylchlorphosphin 1109.  
 Anilinschwarz, Darstellung durch Elektrolyse 1080.  
 Anilsäure 1079.  
 Anis, Untersuchung 2026.  
 Anisaldehydthionaminsäure 1104.  
 Anisaldoxime 1428.  
 Anisidin, Derivate 1182.  
 Anisidinoxaminsäure 1183.  
 Anisoldisulfosäure 1909.  
 Anisoline 1384.  
 Anisphenylketon, Diphenylhydrazone 1960; Phenylhydrazon desselben 1959.  
 Anordnung der Elemente 1.  
 Anorganische Chemie 243.  
 Anorganische Verbindungen, Constitution 412, 424, 597.  
 Anthrachinolinchinon, Oxyderivate 1810.  
 Anthrachrysen, Darstellung von gelben bis rothbraunen Wollfarbstoffen 1523.  
 Anthrachryson, Oxydation 1520.  
 Anthracit, Ursache der schwarzen Farbe 392.  
 Anthradichinone und Phenole, Dar-

- stellung beizenfärbender Farbstoffe 1521.
- Anthragallol, Dimethyläther desselben aus Chaywurzel 1592; Methyläther 1592.
- Anthranilsäure, Bildung durch Elektrolyse 1272; Condensation mit Ketonen, Ketonensäuren, Aldehyden etc. 1778.
- Anthranol 1199.
- Anthrapurpurin, Darstellung der Chinolinverbindungen desselben 1518.
- Antidiäthylbernsteinsäure 744.
- Antidimethylbernsteinsäure 744.
- Antimon 369, 2090; und Arsen, Trennung 2093; Chlorsulfide 376; elektrischer Widerstand 180; elektrolytische Gewinnung 374; Gewinnung auf nassem Wege 375; Jodosulfide 378; und Kupfer, Bestimmung 2136; und Kupfer, elektrolytische Trennung 2137; Legirung mit Aluminium 521; Photochemie 138; Spectrum 149, 154; Trennung von Zinn und Blei 2145; Zink, Eisen und Kupfer, maßanalytische Bestimmung 2139.
- Antimonammoniumfluorid 409.
- Antimonblau 550.
- Antimongewinnung 375.
- Antimonlösungen in Zinn, Erstarren 92.
- Antimonjodid, Löslichkeit in Jodmethylen 634.
- Antimonjodür, Löslichkeit 103.
- Antimonpenta-sulfid 376.
- Antimonsulfophosphat 368.
- Antimontrisulfid, schwarzes, Darstellung 376.
- Antimonwasserstoff, Einwirkung auf Silbernitrat 372; bzw. Arsenwasserstoff und Silbernitratlösung, Reaction 2092.
- Antipyrin, Krystallographie 1695.
- Antwort an C. Willgerodt 1072.
- Aorta, chemische Beschaffenheit der elastischen Substanz derselben 1989.
- Apoatropin 1605.
- Apochinen 1629.
- Apocinchen, Oxydationsproducte 1625.
- Apocinchenoxysäure 1626.
- Apocinchonin 1629.
- Apocodein 1657.
- Apocotin 1769.
- Apoisocinchonin 1629.
- Apomorphin 1657.
- Aponarcein, Herstellung aus Handelsnarcein 1412.
- Apparate 243.
- i-Arabinosazon 861.
- d-Arabinose aus Traubenzucker 861.
- i-Arabinosoxim 861.
- Arachinsäure aus Erukasäure 708.
- Arachinsäure aus Behenolsäure 710; im Rüböl 716.
- Aragonit, Löslichkeit 102.
- Arengzucker, Zusammensetzung 857.
- Aromatische Amine 2231.
- Aromatische Reihe 1015.
- Aromatische Säuren 2238.
- Arsen 369, 2090; und Antimon, Trennung 2093; Chlorsulfide 376; Doppelhaloide mit Cäsium und Rubidium und Doppelhaloide von Arsenoxyd mit Cäsium, Rubidium und Kalium 374, 456; Einfluss bei der Phosphorbestimmung 2087; elektrolytische Gewinnung 374; Jodosulfide 378; Methode zur vollständigen Fällung desselben als Penta-sulfid 2092; Nachweis in alkalischen Lösungen 2092; Spectrum 150, 154; Sublimationsproducte 369.
- Arsenbestimmung nach Reinsch 2091.
- Arsengehalt des Glycerins 2159.
- Arsenicosi, liquor kalii 373.
- Arsenige Säure, Umwandlung im Organismus 374.
- Arsenjodid, Löslichkeit in Jodmethylen 634.
- Arsenjodür, Löslichkeit 103.
- Arsenolamprit 370.
- Arsenoxymbromcäsium 456.
- Arsenoxymbromrubidium 456.
- Arsenoxychlorcäsium 456.
- Arsenoxychlorrubidium 456.
- Arsenoxydjodcäsium 456.
- Arsenoxydjodkalium 457.
- Arsenoxydjodrubidium 456.
- Arsensulfat 373.
- Arsensulfophosphat 368.
- Arsentrichlorid, Schmelzpunkt 98.
- Arsentrioxyd, Verbindungen mit Schwefeltrioxyd 373.
- Arsenvergiftung 2090.
- Arsenwasserstoff 371; Einwirkung auf Silbernitrat 372; bzw. Antimonwasserstoff und Silbernitratlösung, Reaction 2092.
- Asarylaldoxim, salzsaures, Isomererscheinungen 1437.
- Asbolin 1210.
- Asellinsäure im Japanfischthran 721.
- Asparagin, Homologe des 978.
- Atakamit 494.
- Aticonsäuren, Entstehung aus Itaconsäuren 697; neue Isomere der Itacon- und Mesaconsäuren 760.
- Atmosphäre, Austausch von Kohlen-

- säure und Sauerstoff mit den Pflanzen 285; Zusammensetzung 324.
- Atmosphärische Luft, Gefrierpunktniedrigung der wässerigen Lösungen 88.
- Atomgewichte 1; Berechnung 2; Bestimmung nach der Grenzmethode 3; System auf Diamant als Urmaß basiert 4; von Stas 4, 5; neues System, begründet auf die Molekulargewichte 7; Zusammenhang zwischen der Größe der Winkel der Krystalle von isomorphen Salzreihen 113.
- Atractylisinulin 904.
- Atropaalkaloide 1804.
- Atropamin 1805.
- Atropin 1805; Apotropin und Belladonnin, Beziehungen zwischen ihnen 1805.
- Auramine 1163; Darstellung 1238; Darstellung von Leukobasen der Triphenyl- bzw. Diphenylnaphtylmethanreihe 1253.
- Auramingruppe, Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes derselben aus symmetrischem Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan 1238.
- Aurin, Darstellung 1254.
- Aurotin 1382.
- Ausdehnung, thermische, von Flüssigkeiten 31.
- Ausdehnungsgesetz von Mendelejeff 33.
- Auswaschen von Niederschlägen, Apparate 249.
- Azelaïnketon 832.
- Azelaïnsäure 703, 704.
- Azimide 1922.
- Azimidobenzoësäure 1733.
- Azimidotoluol, Oxydation desselben 1732, 1733.
- Azine, Bildung aus Dioxydiketotetrahydronaphtalin 1894; Ammoniumverbindungen desselben 1898.
- Azoallyltolyl 1957.
- Azobenzol, Darstellung durch Elektrolyse 196, 1079; Einwirkung von Brom 1930.
- Azobenzolpyrazoloncarbonsäure 1693.
- Azofarbstoffe, Absorptionsspektren 157; Bildung derselben auf der thierischen Faser 1924.
- Azoimide, Verhalten gegen Reduktionsmittel 1937.
- Azokörper der Orthoreihe 1928.
- Azomethyltriazol 1732.
- Azonitrotoluolnitrokresol 1186.
- Azoreihe, Isomerie 1931.
- Azostyrol 1139.
- Azotoluol, Darstellung durch Elektrolyse 1079.
- Azoverbindungen 1924; Reduction 1925; Reduktionsprodukte 1927; Notiz über 1929; gemischte 1930.
- Azoxybenzol, Darstellung durch Elektrolyse 195, 196, 1079.
- Azoxytol, asymmetrisches, kristallographische Notiz 1934.
- Azoxytoluol, Darstellung durch Elektrolyse 1079.
- Backwaaren, Nachweis von Seife 2261.
- Bakterien, Chemie derselben 2020; Diastatische Wirkung 1998.
- Baldrianöl, flüchtige Kohlenwasserstoffe 1560.
- Balsame 2241.
- Bananen, reife, Nachweis fermentativer Prozesse in denselben 2226.
- Barbitursäures Kalium, Bildungswärme 967.
- Barbitursäure, Bildungswärme 984.
- Barsilowsky's Base, Constitution 1508.
- Baryt, Gewinnung durch Elektrizität 470; in der Zuckerfabrikation 876.
- Barytbrechweinstein 791.
- Baryum 460; amylschwefelsäures 651; Atomgewicht 11; Einfluss von freier Salpetersäure und von Königswasser auf die Fällung desselben 2111; volumetrische Bestimmung 2110.
- Baryumbromid, Analyse 11.
- Baryumbutytrat, Löslichkeit 689.
- Baryumcarbonat, Löslichkeit 100, 102.
- Baryumchromat, Löslichkeit 102.
- Baryumfluorid 460.
- Baryumhydroxyd, Verwendung in der Butteranalyse 2205.
- Baryumhexametaphosphat 364.
- Baryummanganat, Darstellung 539.
- Baryummolybdoselenit 575.
- Baryumönanthylat, Löslichkeit 690.
- Baryumoxalat, Löslichkeit 102.
- Baryumoxyd, Verhalten bei hoher Temperatur 205.
- Baryumpräparate, technische 470.
- Baryumsaccharat, Fällung aus Zuckerlösungen mit Chlorbaryum und ätznem Alkali 876.
- Baryumsalz der Methyl-3-pentansäure, Löslichkeit 692.
- Baryumsulfat, Behandlung bei der Analyse 2111; Löslichkeit 100, 102; colloidales 116, 471; Spectrum 150.



- Baryumsuperoxyd, Einwirkung auf Ammoniak 329.  
 Baryumtrimethylacetat, Löslichkeit 690.  
 Basen 907; aromatische, spectrophotometrische Untersuchung der Salze 160, 161; organische, Chlorjodverbindungen derselben 1743; organische, Reactionen mit Metaphosphorsäure 2151.  
 Baumwolle, Oxydation in alkalischer Lösung 886; Trennung von Seide 1992.  
 Baumwollensamenöl, Nachweis im Olivenöl 2172; Nachweis im Schmalz 2180, 2181.  
 Bausteine, Härtungsmethode 558.  
 Bauxit, Darstellung von reiner Thonerde aus demselben 526.  
 Behenolsäure, Constitution 709, 712; Einwirkung der Schwefelsäure 710.  
 Behenoxyssäure aus Behenolsäure 710.  
 Behensäure, Geschichte 693.  
 Beizenfärbungen, Theorie 610.  
 Belladonnin 1605.  
 Bellatropin 1605.  
 Benzalacetalamin 1832.  
 Benzaldehyd, Condensation mit Pyrogallol 1256; Condensation mit Desoxybenzoin 1491; Einwirkung auf Oxaloximester 1403; Einwirkung von Säureamiden 1890; Schmelzpunkt 98; in Sumatrabenzoesäure 1567.  
 Benzaldehydamylthionaminsäure 912.  
 Benzaldehydchlorphenylhydrazon 1951.  
 Benzaldehydchlorphenylthionaminsaures Chloranilin 1102.  
 Benzaldehyddicarbonsäure 1360; Dilacton derselben 1360.  
 Benzaldehydisobutylthionaminsäure 912.  
 Benzaldehydnaphthylthionaminsaures Anilin 1104.  
 Benzaldehydphenpropylthionaminsäure 913.  
 Benzaldehydphenolthionaminsäure 1104.  
 Benzaldehydpropylthionaminsäure 912.  
 Benzaldehydroxynaphtochinon, Umlagerung 1501.  
 Benzaloxim, festes 1414; Einwirkung auf Hydrazinhydrat 1938.  
 Benzalhippursäure 1353.  
 Benzalhydrazin 1938.  
 Benzalmalonsäure, Zersetzung beim Erhitzen 1311.  
 Benzamaron 1492.  
 Benzamarone, raumisomere 1489.  
 Benzamidin, glycolsaures 1866.  
 Benzaminsulfosäure 1281.  
 Benzalpyrazoloncarbonsäure 1693.  
 Benzalpyrazoloncarbonylbenzalhydratin 1694.  
 Benzenylbromoximesäure 935.  
 Benzenylfluoroximesäure 935.  
 Benzenylnitroximesäure 935.  
 Benzhydroxamsäure, Stereoisomerie bei Derivaten der 1265.  
 Benzhydrylamin 1108.  
 Benzidin, Condensation mit Formaldehyd 1167; Darstellung 1165; Elektrolytische Darstellung 195; und seine Homologen. Ihre Polymethylenbasen 1166; Tolidin und homologe Basen. Condensation mit Phenylendiaminen und ihren Homologen 1166.  
 Benzidindergruppe 1165.  
 Benzidinsulfat, Darstellung durch Elektrolyse 1079; Darstellung 1165.  
 Benzil, Einwirkung von Zinkäthyl 1461; Reduction 1469.  
 Benzilanilolil 1461.  
 Benzildianil 1460.  
 Benzildioxime, Umlagerungen 1484.  
 Benzilditolil 1461.  
 Benzimidazolchloral 1714.  
 Benziloxime 1479, 1482; Bernstein-säureester 1482; Kohlensäureester 1481; Umlagerung 1483.  
 Benziloximanil 1481; Umwandlung in die Acetylverbindung 1481.  
 Benziloximhydrazon 1479, 1480.  
 Benziltollanil 1461.  
 Benzimidazole, die Constitution, der Bildungsmodus und die Imidogruppe derselben 1703; die  $\alpha$ -ständige Methylgruppe und das Verhalten der letzteren bei der Oxydation 1707; Producte der Addition von Chloral 1714.  
 Benzimidazolcarbonsäure 1709.  
 Benzimidazoldicarbonsäure 1710.  
 Benzimidoäther, Einwirkung von Hydrazin 1903.  
 Benzin, elektrische Erregung und Verhütung dadurch entstehender Brände 620.  
 Benzinbrände, künstliche Hervorrufung 621.  
 Benzinbrenner, dochtlose 254.  
 Benzoë, Handelsorten derselben und ihre Verwerthung 1568.  
 Benzoësäure, Sulfone 1234; in Sumatrabenzoesäure 1567; Trennung von Salicylsäure 2240; Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Benzoësäure - Aethyläther, Zersetzung beim Erhitzen 1286.

- Benzoëssäure-Amyläther, Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Benzoëssäure-Methyläther, Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Benzoëssäurebenzoesinolester 1568.  
 Benzoëssäurearesinotannoester 1568.  
 Benzoëssäuresulfid, Einwirkung von Phosphorpentachlorid 1281.  
 Benzoëssäureverbindung des Kreosots 1320.  
 Benzoin, Bildung aus Benzil 1461; Alkylderivate 1462; Condensation mit Aceton mittelst Cyankalium 1468.  
 Benzoinanil 1460.  
 Benzoinanilanilid 1460.  
 Benzoinanilide 1460.  
 Benzoinaniltoluid 1461.  
 Benzoinhydrasin 1937.  
 Benzointolilanilid 1461.  
 Benzointoliltoluid 1461.  
 Benzocetodinitril, Einwirkung auf salzsaures Hydroxylamin 1010.  
 Benzol an Glas, Capillaritätsconstante 36; Constitution 1027; einige von ihm abgeleitete Kohlenwasserstoffe 1028; Einwirkung von Chloral in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1032; Einwirkung von Sulfurylchlorid 1024; Gewinnung bei der Verkokung der Steinkohlen 1026; und dessen Homologen. Gewinnung aus den bei der Steinkohlen- und Brandschieferdestillation resultierenden Gasen 1027; hydrirte Derivate 1020; Hydrirung 1017; kritische Größen 25; Molekulargewicht im flüssigen Zustande 38; Methode zur Reinigung 1024; in Sumatrabenzoë 1567; Verbrennungswärmen 1016; Verdampfungswärme 36.  
 Benzolazocyanbrenztraubensäureester 957.  
 Benzolazocyanessigester 1935; und seine Analogen 1934.  
 Benzolazocyanessigsäuremethylester 1934.  
 Benzolazoindoxyl 1331.  
 Benzolazokresotinsäure 1936.  
 Benzolazokresetol, Reduction 1927.  
 Benzolazonaphtalin 1931.  
 Benzolazophenetol, Reduction 1927.  
 Benzolazophenylphenylimidothiobiazolin 1724.  
 Benzolderivate, Verhalten gegen nasgirendes Brom 1049, 1099.  
 Benzolhydrazonaphtalin 1931.  
 Benzolindonhydrat 1900.  
 Benzolkohlenwasserstoffe, Synthese 1023.  
 Benzolsulfamid 1024.  
 Benzolsulfinsäureäthyläther 1085; Reduction durch Schwefelwasserstoff 1086.  
 Benzolsulfinsäuremethylester 1087.  
 Benzolsulfinsäureunterjodigsäureanhydrid, Constitution 1089.  
 Benzolsulfochlorid, Einwirkung auf Amidoxime 1088.  
 Benzolsulfonamid, Einwirkung von Formaldehyd 1089.  
 Benzolsulfonsäurejodid, Constitution 1089.  
 Benzolsulfonsäure, Anilide, Methylanilide und Aethylanilide der 1122.  
 Benzonitril 995; Verseifung mit Schwefelsäure 995.  
 Benzophenanthrolin 1795.  
 Benzophenon, Modificationen 1458.  
 Benzophenone, substituirte, Bildung 1459.  
 Benzoresinol 1259, 1567, 1568.  
 Benzosol, Einfluss auf Drehung des Harns 2211.  
 Benzotrichlorid, Schmelzpunkt 98.  
 Benzoylacetone, Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze desselben 1496; Harnstoff 972.  
 Benzoylacetone = Benzoyloxypropylen 1470.  
 Benzoylacetoxypopylen 1470.  
 Benzoylacetamid 1832.  
 Benzoylacetalamin 818.  
 Benzoylacetphenylhydrazid 1954.  
 Benzoylacetylbenzoyloxypropylen 1471.  
 Benzoylacetoxypopylen 1471.  
 Benzoylacrylsäure 823.  
 Benzoyläthylbromthiophen 1677.  
 Benzoyläthylnitrothiophen 1677.  
 Benzoylameisensäureanilid 1483.  
 Benzoylamidoacetophenon 1869.  
 Benzoylamidoäthylbenzoëssäure 1827.  
 Benzoylamidocampher 1538.  
 Benzoylamidooxypropionsäurephenylester 1263.  
 Benzoylamidophenol 1178.  
 Benzoylamidophenylessigsäurephenylester, Condensation 1262; Spaltung in Phenylalanin und Benzoëssäure 1309.  
 Benzoylamidophenylpropionsäure 1353.  
 Benzoylamidopropionsäurephenylester, Condensation 1262.  
 Benzoylamidozimmtsäure 1352; Lactimid 1352; und deren Aethylester 1309.  
 Benzoylamidozimmtsäureäthyläther 1353.  
 Benzoylanthranilsäure 1777.

- Benzoylbenzenylhydrazidin 1904.  
 Benzoylbenzimidazol 1713.  
 Benzoylbenzoesäure, Verhalten gegen Hydroxylamin 1336; inneres Anhydrid des Oxims der 1336.  
 Benzoylbenzoyloxypropylen 1471.  
 Benzoylbenzylhydroxylamin 1419, 1421, 1427.  
 Benzoylbenzylidenhydrazon 1954.  
 Benzoylbenzylsalicylamid 1426.  
 Benzoylbrenzcatechin 1933.  
 Benzoylcamphelamin 922.  
 Benzoylcarvylamin 1192.  
 Benzoylchinonoxim 1504.  
 Benzoylchinonoximchlorid 1504.  
 Benzoylchitenin 1824.  
 Benzoylchlorchinonoxim 1305.  
 Benzoylchlorid, Einwirkung auf Dipropionitril 1008; Einwirkung auf Nitrosodimethylanilin 1099; Einwirkung auf die Alkalisalze des Acetylacetons und des Benzoylacetons 1496; Einwirkung auf Harn in Gegenwart von Alkali. Bildung von Benzoylderivaten des Urochroms 1588.  
 Benzoylcinchonin 1631.  
 Benzoylconiin 1754.  
 Benzoylcyanessigäther, o-carboxylirter 1403.  
 Benzoyldiacetonitril 1009.  
 Benzoyldiacetylmethan 1498.  
 Benzoyldiazoamidobenzol 1924.  
 Benzoyldiazoamidotoluol 1924.  
 Benzoyldibromchinonoxim 1505.  
 Benzoyldihydroanthrol 1208.  
 Benzoyldihydromethylketol 1776.  
 Benzoyldimethylpyrazol 1688.  
 Benzoyldiphenetylguanidin 1181.  
 Benzoyldiphenylformamidylphenylhydrazin 1948.  
 Benzoyldipropionitril 1008.  
 Benzoyllecgonin 1644.  
 Benzoyllecgoninäthylester 1644.  
 Benzoyllecgoninnitril 1641, 1642.  
 Benzoylessigsäureanilid 1842.  
 Benzoylfurfurylester 1665.  
 Benzoylguanin 1983.  
 Benzoylhomotaurin 1288.  
 Benzoylhydrazin 1938; Darstellung 1937.  
 Benzoylhydrochinon 1933.  
 Benzoylhydrocoton 1582.  
 Benzoylhydroisocarbostryl 1828.  
 Benzoylhydrotropein 1748.  
 Benzoylhydroxylaminessigsäure 935.  
 Benzoylisoconiin 1754.  
 Benzoylnicotin, Darstellung 1775.  
 Benzoylnitrokresol 1186.  
 Benzoylnitrosodiphenylamin 1505.  
 Benzoyloscin 1607.  
 Benzoylosotriazol 1733.  
 Benzoyloxybenzaldehyd 1433.  
 $\beta$ -Benzoyloxyisocrotonsäureester 732.  
 Benzoyloxypropylen = Benzoylacetone 1470.  
 Benzoylphenyläthylamin 1107.  
 Benzoylphenylbuzylen 1921.  
 Benzoylphenyldimethylpyrazol 1688.  
 Benzoylphenylhydrazid 1954.  
 Benzoylphenylhydrazin 1959.  
 Benzoylphenylpyrazolidin 1692.  
 Benzoylphenylsemicarbazid 1954.  
 Benzoylsalicylnitril 1424.  
 Benzoylsalicylsäureester 1315.  
 Benzoylsuperoxyd, Molekulargewicht 294.  
 Benzoyltetrahydroisochinolin 1827.  
 Benzoylthiooxybenzaldehyd, polymerer 1433.  
 Benzoylthiosalicylaldehyd, polymerer 1432.  
 Benzoyltriazol 1733.  
 Benzylacetalamin 819.  
 Benzyladenin 991.  
 Benzylakontimid 1130.  
 Benzylalkohol, Sulfone 1234.  
 Benzylamidobenzylanilin 1848.  
 Benzylamin 1132; Chlorderivate 1097; Weinsäure- und Citronensäurederivate 1130; und dessen Homologe. Einwirkung von Thionylchlorid 1106.  
 Benzylanilide 1460.  
 Benzylanilidothiazolin 1141.  
 Benzylbenzaldoxim 1137.  
 Benzylbernsteinsäure 760.  
 Benzylchinonoxim 1504; Dichlorid und Dibromid 1504.  
 Benzylchloramin 1097.  
 Benzylchlorid, Einwirkung von Aluminiumchlorid 1046; Schmelzpunkt 98.  
 Benzylchlorphtalazin 1839.  
 Benzylcitraminsäure 1130.  
 Benzylcitrimid 1130.  
 Benzylcyanmethyldimethyldihydropyridon 1747.  
 Benzylcyantrimethyldihydropyridon 1745.  
 Benzylidbenzamid 1418.  
 Benzylidchloramin 1097.  
 Benzylidihydrodinitrophenazin 1894.  
 Benzylidihydroxypyridin, Bildung durch Einwirkung von Ammoniak auf den Benzylglutaconsäureäthyläther 1758.  
 Benzylidmethylpyrimidin 1866.  
 Benzylidphenyldihydropiazin 1877, 1890.  
 Benzylidphenylpiazin 1889.  
 Benzylfumarimid 1128.

- Benzylglucosid 864.  
 Benzylglutaconsäureäthyläther, Einwirkung von Ammoniak und Bildung von  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -dihydroxypyridin 1758.  
 Benzylhydrastamid 1410.  
 Benzylhydrastein 1410.  
 Benzylhydrasteinoximanhydrid 1410.  
 Benzylhydrastimid 1410.  
 Benzylhydrastin 1410.  
 Benzylhydrazon, Reduction 1962.  
 Benzylhydroxylamin, Darstellung einiger Säurederivate des 1421.  
 Benzylhippursäure 1309, 1353.  
 Benzylidenallyltolylhydrazin 1957.  
 Benzylidenanilin 1106.  
 Benzylidenamidoantipyrin 1700.  
 Benzylidenamidobenzylanilin 1848.  
 Benzylidenamidobenzylbromanilin 1849.  
 Benzylidenamidobenzylchloranilin 1849.  
 Benzylidenamidobenzylnaphtylamin 1850, 1851.  
 Benzylidenamidobenzylphenetidin 1850.  
 Benzylidenamidophenol 1177.  
 Benzylidenamidotriphenylmethan 1146.  
 Benzylidenbenzhydrylamin 1108.  
 Benzylidenchininoximsäure 1808.  
 Benzylidendesoxybenzoin 1466, 1492; Darstellung 1044; Oxim und Phenylhydrazon 1466.  
 Benzylidendiketohydrinden 1475.  
 Benzylidenformamid 1890.  
 Benzylidenphenylhydrazin 1475.  
 Benzylidenxylydin 1103.  
 Benzylidentoluidin 1856.  
 Benzylmalimid 1128.  
 Benzylmethylphenylbenzenylamidin 1423.  
 Benzylnaphtylamin, Condensation mit Tetraalkyldiamidobenzophenon und die dadurch bewirkte Herstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe 1252.  
 Benzylloxamsäure 976.  
 Benzyloxydimethylamidobenzophenon 1460.  
 Benzylpenthiazolin 1288.  
 Benzylphenanthridon 1822, 1823.  
 Benzylphenonaphthacridon 1820.  
 Benzylphenylbenzenylamidin 1422.  
 Benzylphenylbenzylthioharnstoff, isomere Form 1133.  
 Benzylphenylhydrazin 1955.  
 Benzylphtalazon 1839.  
 Benzylsalicylamid 1426.  
 Benzyltartraminsäure 1130.  
 Benzyltartrimid 1130.  
 Benzylthioharnstoff, asymmetrischer 1127.  
 Benzylthionhydroxylaminsaures Benzylhydroxylamin 1137.  
 Benzyltoluidin 1138.  
 Benzyltriphenyldihdropiazin 1890.  
 Berberin carbonic. cryst. 1608.  
 Bergamiol 1524.  
 Bergamottöl, Werthbestimmung 2242.  
 Bergapten 1405.  
 Bernsteinöl, Entfärbungsversuche 1559.  
 Bernsteinsäure, das cyclische Hydrazid derselben 1892; und Methyläthyl-essigsäure, Wassergehalt der Calciumsalze 785; Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Bernsteinsäureanhydrid, Condensation mit o-Phenylendiamin und o-Toluylendiamin 1154.  
 Bernsteinsäureester, Condensation mit Methylcyanid 957.  
 Bernsteinsäuregruppe, Anhydridbildung bei Säuren 747.  
 Beryllium, Darstellung 474.  
 Berylliumammoniumfluorid 409.  
 Berylliumsulfate, basische 312.  
 Betain, Einwirkung von Alkalien 982; Vorkommen in Malzkeimen und im Keim des Weizenkorns 932; Vorkommen im Wurm Samen 932.  
 Betrachtung, chemische 237.  
 Biacenaphtylidendiketon 1516.  
 Biacenaphtylidendion 1516.  
 Biacridonyl 1817.  
 Bicarbonsäuren, asymmetrische 754.  
 Bier, Colorimetrie 2165.  
 Bijodcrotonsäure 699.  
 Bijodcrotonsäureamid 700.  
 Bijodcrotonsäureäthylester 699.  
 Binnendrucke in Lösungen 53.  
 Birkentheer, Unterscheidung vom Tannentheer 2236.  
 Birnenpektin, daraus entstehende Glucose 854.  
 Birotation der Glucose 855; des Traubenzuckers 856.  
 Bisdihydrosantinsäure 1368.  
 Bisdiketohydrinden 1479.  
 Bisdimethoxyindolon 1940.  
 Bisindolon 1940.  
 Bisphenyldiketohydrinden 1478.  
 Bittermandelwasser, Bestimmung seines Blausäuregehaltes 2206.  
 Bitterstoffe 1579, 2245.  
 Bitumen, petroleumartiges, aus japanischer Kohle, seine Zusammensetzung 615.  
 Blausäure, Nachweis neben Ferrocyaniden 998.  
 Blei 2090, 2640; Atomgewicht nach

- Stas 14; technische Bestimmung 214Q; volumetrische Bestimmung 2141, 2142; Einfluss des Calciumchlorids auf die Fällung von Blei als Sulfid 483; Entsilberung durch Aluminium und Zink 497; Gewinnung 480; Gewinnung durch Elektrolyse 480; Legirung 497; Metallurgie 480; Nachweis im Harn 2140, 2208; Nachweis und Bestimmung in Weinsäure und Citronensäure 2142; Spectrum 149, 154; Trennung und volumetrische Bestimmung 2141; Trennung vom Kupfer durch Wasserstoffsuperoxyd 2144; Elektrolytische Trennung von Kupfer 2143; Kupfer und Wismuth, elektrolytische Trennung 2138; und Nickel, Trennung 2145; Trennung von Silber 2146; Trennung von Silber in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure 2147; elektrolytische Trennung vom Wismuth 2138; Trennung von Zink und Nickel durch Wasserstoffsuperoxyd 2144; Trennung von Zinn und Antimon 2145.
- Blei- und Cadmiumamalgam, elektrischer Widerstand 180.
- Bleiaufnahme durch Quellwasser 291.
- Bleicarbonat, Löslichkeit 102.
- Bleichmittel 440.
- Bleichromat, Löslichkeit 102.
- Bleidichloridpyridindoppelsalz 1781.
- Bleidichloridpyridinchlorhydrat 1781.
- Bleiglätte, Gewinnung aus silberhaltigem Blei 496.
- Bleiglanz, unreiner, Untersuchung 2143.
- Bleihaloide, Einwirkung von Alkalichlorid 484.
- Bleihexametaphosphat 363.
- Bleinitrat, Dimorphismus 489.
- Bleioxyde, Eigenschaften 481.
- Bleipalmitat, Löslichkeit 720.
- Bleiröhren für Wasserleitung 291.
- Bleisilbererze, zinkhaltige, Verhüttung 478.
- Bleistearat, Löslichkeit 720.
- Bleisulfat, Löslichkeit 102.
- Bleisulfophosphat 368.
- Bleisuperoxyd, Krystallisation 481.
- Bleitartrat, colloidales 116.
- Bleitetraacetat 682.
- Bleitetrachlorid 487; Doppelsalze 488.
- Bleitetrachloridchlorammonium 488.
- Bleitetrachloridchinolinchlorhydrat 1780.
- Bleitetrachloridpyridinchlorhydrat 1780.
- Bleiverbindung des Dibromgallussäure-Methyläthers 1396; des Gallussäure-Methyläthers 1396.
- Bleiweiß, unschädliche Fabrikation 481, Fabrikation 482, 483; Bereitung durch Elektrolyse 482.
- Blöfsen 1990.
- Blum'scher Apparat für Schwefelbestimmung 2064.
- Blut, defibrinirtes, Einfluss von Säure und Alkali 1979; peptische und verzuckernde Wirkung 1999; gerichtlich-chemische Untersuchung 2255.
- Blutfarbstoffe, phosphorhaltige 1982.
- Blutferment, zuckerbildendes 1999.
- Blutgerinnung 1983.
- Blutkörperchen, lebende, Einfluss von Säure und Alkali auf die Permeabilität derselben 2035.
- Blutlaugensalz, gelbes 998.
- Bor 513; Atomgewicht 10; Bestimmung 2094; amorphes, Einwirkung des elektrischen Bogens 206.
- Boracit 518.
- Borax, Darstellung 518; als Grundlage der Acidimetrie 2046; Schmelzp. 98.
- Borbromid, Molekularvolumen 29; Verbindung mit Phosphorbromid 515.
- Borbrunze 513.
- Borcarbid 393, 514.
- Borchlorid, Molekularvolumen 29.
- Boreisen 514.
- Borfluorid, Einwirkung auf Aethylalkohol 515.
- Borneol, acyclische Isomere 1526; im Lavendelöl 1562.
- Bornesit 887.
- Bornylacetat 1524.
- Bornylformiat 1524.
- Bornylvalerianat 1524.
- Boronatrocalcit, Analyse 2096.
- Borsäure, Bestimmung 2095, 2097; Darstellung 518; Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit von wässrigen Lösungen organischer Säuren 184, 516; Verhalten bei hoher Temperatur 206.
- Brassoidinsäure 743; Oxydation durch Chamäleon in alkalischer Lösung 743; Structur 707; Verwandlung in Isoerukasäure und Erukasäure 706.
- Brassylsäure aus Behenolsäure 710; aus Erukasäure 708.
- Brauerewässer, ihre Salze 292.
- Brauerpech, Analyse 2245.
- Braunit 539.
- Braunkohlentheer, Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen 615.
- Brechungsvermögen 41.

- Brechweinstein, volumetrische Methode zur Gehaltsbestimmung 2093.  
 Brennbare Gase 613.  
 Brennstoffuntersuchung 125.  
 Brennwerthbestimmungen 125.  
 Brenzcatechin 1210; Azoderivate 1932; Einwirkung von Schwefelsäure 1211; Zersetzungsproduct des Rohrzuckers 877.  
 Brenzcatechinpikrat 1177.  
 Brenzcatechinsulfosäure 1211.  
 Brenzschleimsäureamid 1665.  
 Brenztraubensäure, Darstellung stickstoffhaltiger Basen aus — und alkylierten Diaminen 1159.  
 Brenztraubensäureäthylester, Phenylhydrazon 729.  
 Brenztraubensäureamylester, Herstellung 729.  
 Brenztraubensäureanilid, Umlagerung 1111.  
 Brenztraubensäurechlorphenylhydrazon 1951; Aethyläther desselben 1950.  
 Brenztraubensäureester und sein Condensationsproduct unter der Einwirkung von Salzsäure 729.  
 Brenztraubensäureindogenid 1331.  
 Brenztraubensäuretoluid, Umlagerung 1111.  
 Brenzweinsäure, Anhydridbildung 747.  
 Brenzweinsäures Aethylmethyl 755; Diäthyl 755; Dimethyl 754; Orthoäthyl 755; Orthomethyl 755.  
 Brom, Atomgewicht 8; nasirendes, Wirkung auf Benzolderivate 1099; im Harn, Bestimmung 2208; und Chlor, Einwirkung auf Gold 590; und Chlor, verschiedenes Verhalten bei der Substitution in der aliphatischen Reihe 626; Trennung von Jod 2056; Chlor und Jod, quantitative Trennung 2056; Nachweis 2057.  
 Bromacetylacrylsäure 1672.  
 Bromaceton, Einwirkung von Acetylaceton bei Gegenwart von Natriumalkoholat 835, 1680.  
 Bromacetylpyrocatechin 1447.  
 Bromacrylsäuren 698.  
 Bromadenin 992.  
 Bromäthylbrucin 1663.  
 Bromäthylverbindungen 1663.  
 Bromäthylbenzol 1033.  
 Bromäthylmalonsäureester 751.  
 Bromäthyltoluylamid 1289.  
 Bromalbornylate 1525.  
 Bromallyl, Additionswärme von Brom 632.  
 Brombenzoësäure, Darstellung 1268.  
 Brombenzol, Einwirkung von Ammoniak 1098; Einwirkung auf Toluidin 1097; Schmelzpunkt 98.  
 Brombenzolsulfonsäuremethylester 1087.  
 Brombenzophenon 1459.  
 Brombenzylbenzamid 1858.  
 Bromboracite 519.  
 Brombutyropyrocatechin 1447.  
 Bromcamphersäureanhydrid 769.  
 Bromcamphersulfochlorid 1540.  
 Bromcamphersulfosäure 1540.  
 Bromcarmin 1231; Darstellung 1233; Ueberführung in  $\alpha$ -Bromcarmin 1233; Spaltung durch Sodaaesung 1233; Reduction in alkalischer Lösung mit Zinkstaub 1234.  
 Bromchinolin 1786.  
 Bromcotinin 1769.  
 Bromcumalinsäuremethylester 779.  
 Bromdehydracetsäure 783.  
 Bromdiazobenzolchlorid 1952.  
 Bromdiazotoluolperbromid 1953.  
 Bromdimethylbenzimidazol, Bromhydrat desselben 1714.  
 Bromdimethylpyridoncarbonsäureäthylester 774.  
 Bromdipseudocumyläthan 1075.  
 Bromessigsäure, Zersetzung der Salze 685.  
 Bromfluorpseudocumol 1059.  
 Bromfluorpseudocumolsulfamid 1059.  
 Bromfluorpseudocumolsulfosäure 1059.  
 Bromgallussäure und Derivate 1395.  
 Bromhexamethylstilbenbromid 1075.  
 Bromhydrocoton 1581.  
 Bromhypoxanthin 992.  
 Bromhypoxanthinbromhydrat, Tetra-bromid 992.  
 Brominden 1037.  
 Bromisochinolin 1833.  
 Bromisochinolinjodmethylat 1833.  
 Bromisocrotylammoniumbase 921.  
 Bromisodehydracetsäure 772.  
 Bromisodehydracetsäureäthylester 774.  
 Bromisodithiosalicylsäure 1327.  
 Bromjodobenzol 1062, 1071.  
 Bromjodosobenzol 1062, 1071.  
 Bromkalium, Schmelzpunkt 98.  
 Bromlithium, Hydratformen 298, 454.  
 Brommekonindimethylketon 1405.  
 Brommesitencarbinäthyläthersaures Ammonium 725.  
 Brommethansulfonsäuretetra-bromphenylester 1197.  
 Brommethode, Schwefelbestimmung 2064.  
 Brommethyläthyläther 667.  
 Brommethylalkohol 669.

- Brommethylbenzolsulfonbrommethyl-  
benzol 1234.  
 Brommethylmalonsäureester 751.  
 Brommethyloxyd 666.  
 Brommethylpropyläther 667.  
 Brommethylpyroschleimsäure 1671,  
1672.  
 Bromnaphthalindiazoimid 1953.  
 Bromnaphthalindiazoperbromid 1953.  
 Bromnaphtylamin 1933.  
 Bromnatrium, Schmelzpunkt 98.  
 Bromnatrium, Pentahydrate 298, 441.  
 Bromnatriumhydrate 442.  
 Bromnicotinsäure 1761.  
 Bromnitrobutan, secundäres 637.  
 Bromnitroheptan 640.  
 Bromnitrohexan 639.  
 Bromnitroisochinolin 1835.  
 Bromnitronaphten 638.  
 Bromnitrooctan 640.  
 Bromnitropentan, secundäres 637.  
 Bromnitropropan, secundäres 636.  
 Bromnitroresorcin, Diäthyläther 1082.  
 Bromopurpureokobaltbromid, Leitfähig-  
keit 424.  
 Bromorthophosphorsäuretoluid 1124,  
1126.  
 Bromotetraminpurpureokobaltbromid,  
Leitfähigkeit 425.  
 Bromoxybenzoesäure, Darstellung 1327.  
 Bromoxylutidincarbonsäureester 725.  
 Bromparacotoin 1582.  
 Bromphenyldihydrochinazolin 1863.  
 Bromphenylglyoxal 1436.  
 Bromphenylhydrazinchlorhydrat 1952.  
 Bromphenylketodihydrochinazolin 1864.  
 Bromphenylketotetrahydrochinazolin  
1854.  
 Bromphenylsulfurethan 1202.  
 Bromphenylsulfurethansulfür 1202.  
 Bromphenylzimmtsäure 1308.  
 Bromphenylzimmtsäure-Methyläther  
1308.  
 Bromphtalsäure 1037.  
 Brompraseokobaltbromid, Leitfähigkeit  
425.  
 Brompropionsäureäthylester, Reaction  
mit Natriumnitrit 688.  
 Brompropiopyrocatechin 1447.  
 Brompropylbenzamidin 1866.  
 Brompropylen 920, 921.  
 Brompropylphenyläther, Einwirkung  
von Natrium 1175.  
 Brompropyltoluylamid 1289, 1290.  
 Brompseudolutidostyryl 725.  
 Brompyrazol 1685.  
 Bromsalicylsäure 1325.  
 Bromsalicylsäureanilid 1325.  
 Bromsalol 1825.  
 Bromsilber, Löslichkeit 100.  
 Bromstilben 1309.  
 Bromthymol, Darstellung 1189.  
 Bromticonin 1770.  
 Bromtoluol, Schmelzpunkt 98.  
 Bromtoluolazoimid 1953.  
 Bromtolylhydrazin 1953.  
 Bromtrimethylphenylammoniumverbin-  
dungen 1971.  
 Bromvaleriansäure, Darstellung aus  
Propyldenessigsäure 704.  
 Bromwasserstoffsäure, Darstellung 305,  
Bromwasserstoff, Hydrate 305.  
 Bromxylenol 1189.  
 Bromylacetamid 958.  
 Bromyldipropylamid 958.  
 Bromylimidokohlensäureäthylester 958.  
 Bromylsuccinimid 958.  
 Brucin, Drehungsvermögen der Salze  
in verdünnten Lösungen 64.  
 Bryogenin 1571.  
 Bryonia wurzel, ihre wirksamen Bestand-  
theile 1570.  
 Bryonin 1571.  
 Bryoresin 1571.  
 Bürette mit automatischer Nullpunkts-  
einstellung und automatischer Fül-  
lung 268; für schnelle Titrierung 2046.  
 Bulbocapnin 1646.  
 Butallylmethylcarbinthionylamin 912.  
 Butanondiamid 980.  
 Butanonsäuretoluid, Umlagerung 1111.  
 Butantetracarbonensäure 796.  
 Butter 2187; Analyse 2197, 2200, 2203;  
Bestimmung des Schmelzpunktes 2201.  
 Butterfett, chemische Untersuchung  
2202.  
 Butterprüfung 2201.  
 Buttersäure, Abbau durch Behandlung  
der Silbersalze mit Jod 680; normale,  
Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Buttersäurepropylester 680.  
 Buttersaures Baryum und Calcium,  
Löslichkeitsbestimmungen 689.  
 Butterschmelzprobe 2202.  
 Butteruntersuchung 2198.  
 Butterverfälschung 2198, 2200.  
 Butyläther, normal-tertiärer 665.  
 Butylaldehyd im Eucalyptusöl 2023.  
 Butylaloxim 941.  
 Butylalkoholische Gährung durch Gra-  
nulobacter butylicum 2012.  
 Butylbenzol 1023.  
 Butylchloral und Chloral, Condensa-  
tionen mit Aceton und Acetophenon  
822.  
 Butylchloralacetophenon 822.

- Butylester der activen Glycerinsäure, Dichte und Drehung 43.  
 Butylglycerat, Drehungsvermögen 45.  
 Butylglycerinsäureester 742.  
 Butylharnstoff 969.  
 Butylhypnal 1698.  
 Butyltoluol, Trinitroderivate 1085.  
 Butylvalerat, Drehungsvermögen 45.  
 Butylxyloisulfosäure, Herstellung 1091.  
 Butyrometer von Lindström 2192.  
 Butyrylamidoacetophenon 1869.  
 Butyrylbenzoesäure, inneres Anhydrid des Oxims der 1336.  
 Cacaobohnen 2248.  
 Cacaobutteröl, Constanten 2173.  
 Cacaoroth 989.  
 Cadmium 474; und Cäsium, Doppelchloride, Bromide und Jodide 479; Doppelfluorid mit Fluorammonium 409; Spectrum 149; Trennung vom Kupfer nach der Jodidmethode 2139; elektrolytische Trennung von Zinn, Arsen und Antimon 2137.  
 Cadmiumamalgam und Bleiamalgam, elektrischer Widerstand 180.  
 Cadmiumboracit 519.  
 Cadmiumcäsiumhaloide 457.  
 Cadmiumchlorid als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff 2064.  
 Cadmiumchloriddiamid 334.  
 Cadmiumdiammoniumchlorid 333.  
 Cadmiumdiammoniumsulfat 332.  
 Cadmiumlithiumchlorid 410.  
 Cadmiumoxalonitrat, Krystallform 479.  
 Cadmiumphenylhydrazinsulfat 1942.  
 Cadmiumsulfophosphat 368.  
 Cäsium, Doppelhaloide mit Arsen 374, 453; Bestimmung 2110; quantitative Bestimmung 2110.  
 Cäsiumarsenbromid 456.  
 Cäsiumarsenchlorid 456.  
 Cäsiumarsenjodid 456.  
 Cäsiumbleihaloide 485.  
 Cäsiumborate 517.  
 Cäsiumcadmiumhaloide 457.  
 Cäsiumchloracetat 685.  
 Cäsiumkupferbromide 494.  
 Cäsiumkupferchlorid 493.  
 Cäsiumkupferchlorüre 493.  
 Cäsiumtellurhaloide 317, 451.  
 Caffeäin 1651.  
 Caffeabeerenöl, Prüfung 2173.  
 Caffeäin, Bildungswärme 967; schnelle Bestimmung 2247; Bestimmung in den Gewächsen 2248; quantitative Trennung von Theobromin 2248.  
 Calcium 460; volumetrische Bestimmung 2110; Mangan und Eisen, Trennung durch die Acetat- und Brommethode 2119.  
 Calciumbisulfit, Anwendung in der Zuckerfabrikation 872.  
 Calciumbutyrat, Löslichkeit 689.  
 Calciumcarbonat, Löslichkeit 100, 102; Einfluss der Lösungsgegenossen auf die Krystallisation 117.  
 Calciumchloratflüssigkeit, Rosafärbung 303.  
 Calciumchlorid, Einfluss auf die Fällung von Blei als Sulfid 483.  
 Calciumchromat, Krystallform 569.  
 Calciumchromat, Darstellung und Krystallisation 569.  
 Calciumfluorid 460.  
 Calciumhexametaphosphat 364.  
 Calciumönanthylat, Löslichkeit 690.  
 Calciumoxalat, Löslichkeit 100, 102.  
 Calciumoxychlorid 462.  
 Calciumoxyd, Verhalten bei hoher Temperatur 205.  
 Calciumoxyjodid 463.  
 Calciumphosphat, Einwirkung von kohlensaurem Calcium 2082.  
 Calcium-, Magnesium-, Ferri- und Manganphosphat, quantitative Trennung 2125.  
 Calciumplumbat, Dissociation 215.  
 Calciumsalz der Methyl-3-pentansäure, Löslichkeit 692.  
 Calciumsulfat, Semihydrat 466; Spectrum 150.  
 Calciumsulfit, Einwirkung auf die alkoholische Gährung 2003.  
 Calciumtartrat aus Rückständen der Weindestillation, Fabrikation und Bestimmung 790.  
 Calciumtrimethylacetat, Löslichkeit 690.  
 Caltha palustris, Bestandtheile 2026.  
 Campêcheholz, Extraction des Farbstoffes 1588.  
 Camphansäureamid 763.  
 Camphansäureanhydrid 762.  
 Camphelalkohol 922, 923.  
 Camphelamin 922.  
 Camphelen 923.  
 Camphelyldithiocarbaminsäure 923.  
 Camphelylisosulfoeyanat 923.  
 Camphelylsulfoharnstoff 923.  
 Camphen, Einwirkung von Phosphorpentachlorid 1557; im Baldrianöl 1560; im Lavendelöl 1562.  
 Camphenphosphorsäure 1557.  
 Campher, Beziehungen zum Carvacrol 1534; Constitution 1534; im Lavendelöl



- 1562; neuer Uebergang zu Camphersäure 1538; Schwefelverbindungen desselben und ihre Derivate 1538; Sulfonderivate 1540; Synthese eines stellungsisomeren 1473; und Fenchon, Beziehungen 1543.
- Campheraminsäure 763, 1536, 1537.
- Campherarten 1523.
- Campherbenzylisoimid 981.
- Campherchinon 1537; aus Isonitrosocampher 1536.
- Campherderivate neue halogenartige, Gewinnung durch Einwirkung von Hitze auf die Sulfochloride 1541.
- Campherdimethyldiamid 981.
- Campherdimethylaminsäure 763.
- Campherdioxime 1536.
- Campherglucuronsäure, Constitution 863.
- Camphergruppe 1535.
- Campherethylaminsäure 763.
- Campherethylimid 981.
- Campherethylisoimid 981.
- Campheroxim, Umwandlung durch verdünnte Säuren 1550.
- Campherphoron 835.
- Campherphoronoxim 835.
- Camphersäure 762, 763, 769; Constitution 761; Derivate 765; Einwirkung von Jodwasserstoffsäure 764; Ester 769; substituierte Isoimide 981; Lösungs- und Neutralisationswärme 129; Verhalten gegen Phenylisocyanat 764.
- Camphersäureanhydrid 766; Einwirkung von alkoholischem Alkali 765; ihr Fluorescein 1376.
- Camphersäureimid 1538; Entstehung aus Nitrocampher 1536.
- Camphersäurephenylhydrazid 763.
- Camphersulfochlorid 1540.
- Camphersulfonamid 1540.
- Camphersulfonsäure 1540.
- Campholalkohol 921.
- Campholensäure, Derivate 709.
- Campholytische Säure 767.
- Camphopyrazolon, Darstellung 1702.
- Camphoron, neue Darstellung 835.
- Camphothetische Säure 768.
- Camphylcyanmethyldimethyldihydropyridon 1747.
- Cannasäure, Bildung aus Glucose durch Barytwasser 857.
- Cantharidazon 1579.
- Cantharidin, Derivate 1579; Einwirkung von Aethylendiamin 1580; Einwirkung von Phenylhydrazin 1579.
- Cantharidinimid 1579.
- Capern 2026.
- Capillaritätsconstante, Bestimmung aus den Dimensionen liegender Tropfen 36.
- Capillartrennung gelöster Stoffe 58.
- Capiscin, Bestimmung im Paprikapfeffer 2264.
- Caprinsäure im Lanolin 715.
- Capionsäure 681; aus Leucin 945; Darstellung 689.
- Caprylon 834.
- Caramel, kryoskopische Untersuchungen 89; Molekulargewicht 1987.
- Caramelbestimmung, Modification der Neubauer'schen 2229.
- Caramelin 1987.
- Carbäthoxyacrylsäureester 732.
- Carbäthoxyamidopropionsäure 937.
- Carbäthoxyamidopropionsäuremethylester 937.
- Carbäthoxychinonoxim 1504.
- Carbäthoxyisocrotonsäureester 732.
- Carbäthoxynitrosodiphenylamin 1505.
- Carbamidothionaphtol 1201; Aethyläther 1201.
- Carbamidothiophenol 1915.
- Carbaminsäure im Menschen- und Hundeharn nach reichlichem Genuß von Kalkhydrat 960; Nachweis im Harn 2213.
- Carbaminsäureester, Einwirkung von Thionylchlorid 972.
- Carbanilidoanisaldoxim 1428, 1429.
- Carbanilidocuminaldioxim 1430.
- Carbanilidonitrobenzaldoxim 1416.
- Carbazocridin 1817.
- Carbazocridon 1817.
- Carbazol 1740; Umwandlung in Indol 1735.
- Carbide, Darstellung 393; des Siliciums 398.
- Carbodiphenylimid, Siedepunkterhöhung 70; physikalisch-isomere Modification 1119; und Phenylhydrazin, Dicarbobase aus denselben 1947.
- Carboditolylimid, physikalisch-isomere Modification 1119.
- Carbolalk, Desinfectionswerth 1171.
- Carbolsäure, rohe (Kresol), Versuche, sie in Wasser löslich zu machen 1185.
- Carbolsäuren, rohe, des Handels 2232.
- Carbolschwefelsäuregemische 1171.
- Carbomethoxyamidopropionsäuremethylester 936.
- Carbomethoxyamidopropionsäureäthylester 937.
- Carbonado in der blauen Erde vom Cap 383.

- Carbonatotetraminkobaltbromid, Leitfähigkeit 425.  
 Carbonhydrozimsäure 1040.  
 Carbonsäuren der Formel  $C_9H_{14}O_8$ . Darstellung 1541.  
 Carborundum 398, 399, 400; Technologie 399.  
 Carbotoluidoanisaldoxim 1428, 1429, 1430.  
 Carbotoluidocuminaldoxim 1430.  
 Carbotoluidonitrobenzaldoxim 1416, 1430.  
 Carboxamidophenole, Constitution 1185.  
 Carboxyphenylglyoxylsäure 1343.  
 Cardamomen, Bestandtheile 2026.  
 Carica Papaya, Alkaloid der Blätter desselben 1608.  
 Caritéöl, Untersuchung 2172.  
 Carminroth, Bromüre aus 1231; und Carminsäure, Identitätsnachweis 1233; Constitution 1232.  
 Carnaubawachs 717.  
 Carpain, das Alkaloid der Blätter von Carica Papaya 1608.  
 Carpainäthyljodid 1609.  
 Carvacrol, Beziehungen zum Campher 1534.  
 Carvacrylamin 1191, 1192, 1193.  
 Carvacrylphenylharnstoff 1193.  
 Carveol, Oxydation 1543.  
 Carvol 1192; Derivate 1191.  
 Carvolin 1193.  
 Carvomenthol, tertiäres 1551.  
 Carvomenthylamin, tertiäres 1551.  
 Carvon 1548.  
 Carvoxim 1191; Reduction 1192.  
 Carvylamin 1191.  
 Carvylphenylharnstoff 1192.  
 Cascadenapparat aus Platin zur Concentration der Schwefelsäure 314.  
 Casein, Bestimmung in Kuhmilch 2197; und sein organischer Phosphor 1978.  
 Caseine 1977.  
 Caseinlösungen, Filtration durch Thonzellen 1978.  
 Cassava, ihre Producte 2027.  
 Cathartinsäure der Senna 1584.  
 Cellulose, Acetat 884; Krystallisation 881; lösliche, Bereitung 886; Tetra- benzoat 883; Thiokohlensäureester 883; Vorkommen in Bacillen, Schimmel- und anderen Pilzen 879; und Oxalsäure, combinirte Darstellung 748.  
 Cellulosederivate, industrielle Anwendungen 884.  
 Cellulosen 885.  
 Cellulosethiosulfocarbonsäure 883.  
 Cementation, Einwirkung der Electricität auf die Kohlung des Eisens 542.  
 Cementbildung, Theorie 530, 531.  
 Cementindustrie, Fortschritte 530.  
 Centrifugalmilchprüfer 2193.  
 Cephalanthin 1580.  
 Cerberetin 1571.  
 Cerberin 1571.  
 Ceresinfabrikation, Beiträge 620.  
 Ceriumsalze, photographische Eigenschaften 132.  
 Cerotinsäure im Lanolin 715.  
 Cersalze, Krystallform 313.  
 Cetewayokartoffel, Zusammensetzung 2228.  
 Cetylalkohol, Anomalien in der electrischen Leitfähigkeit 190.  
 Cevadin 1664.  
 Champacol 1541.  
 Chavicol, Methyl ester 1194.  
 Chaywurzel 1592.  
 Chelerythrin 1611; aus der Wurzel von Chelidonium majus 1614.  
 Chelidonium majus, Bildung von Protopin aus der Wurzel desselben 1614; Pharmakochemie 1615.  
 Chelidoxanthin 1615.  
 Chelilysin 1615.  
 Chemisches Gleichgewicht 209.  
 Chemismus im Herz- und Körpermuskel 898.  
 Chilisalpeter, Gehaltsgarantie 2075; Untersuchung 2075.  
 Chinaalkaloide, neue Isomere von Jodäthylverbindungen derselben 1615.  
 Chinäthylin 1623.  
 Chinasäure aus Vaccinium Arctostaphylos 793.  
 Chinazolingruppe 1843.  
 Chinazolinsynthesen 1861.  
 Chinhydroketopyridin 1763.  
 Chinhydron, Derivate 1506.  
 Chinin, Drehungsvermögen der Salze in verdünnten Lösungen 64; Fluorescenz 166; gerbsaures, Prüfung 2249; Umwandlungen 1616; Cinchonidin und Conchinin 1622; und Cinchonidinsulfat, gemischte wässrige Lösungen 2249; und Homologen, Darstellung aus Cuprein 1623.  
 Chininsäurederivate, Drehungsvermögen 1805.  
 Chininsäure-Aethyläther, Drehung 1805.  
 Chininsäure-Alkylderivate 1808.  
 Chininsäure-Benzyläther, Drehung 1806.  
 Chininsäure-Benzylbetain 1808.  
 Chininsäure-Bromäthylat 1808.

- Chininsäure-Brombenzylat 1808.  
 Chininsäure-Brompropylat 1808.  
 Chininsäure-Chlormethylat 1808.  
 Chininsäure-Jodmethylat 1808.  
 Chininsäure-Isobutyläther, Drehung 1805.  
 Chininsäure-Isopropyläther, Drehung 1805.  
 Chininsäure-Methyläther, Drehung 1805.  
 Chininsäure-Methylbetain 1808.  
 Chininsäure-Propyläther, Drehung 1805.  
 Chinintannat, officinelles, Beurtheilung desselben 1615.  
 Chinintrihydrojodid 1617.  
 Chinin, Ueberführung in Derivate des hydrirten Benzols 1020.  
 Chinoketopyridin 1763.  
 Chinolin-Amidoderivate 1797; Einwirkung von Diazobenzolchlorid 1049; Entstehung aus Indol 1778; Verbindungen mit Silbersalzen 1780; und seine Derivate 1781.  
 Chinolinacetobrenzcatechin 1213, 1448.  
 Chinolinacetopyrogallol 1448.  
 Chinolinbasen, Producte der Addition von Chloral 1714.  
 Chinolinchloral 1714.  
 Chinolinchlorjod 1744.  
 Chinolinderivate, Farbe 166; Synthesen 1778.  
 Chinolingruppe 1775.  
 Chinoliniumbasen, Geschichte derselben 1778.  
 Chinolinphenetol 1628.  
 Chinolinphenetoldicarbonsäure 1627.  
 Chinolinphenol 1628.  
 Chinolinsynthese von Baeyer 1795.  
 Chinolinverbindungen des Anthra- und Flavopurpurins, Darstellung 1518.  
 Chinon, Darstellung durch Elektrolyse 196, 1080; elektrolytische Darstellung 196; Halogenderivate 1506.  
 Chiunderivate, Umwandlung der p- in o-Chiunderivate 1501.  
 Chinondinitranilid 1502.  
 Chinondinitrotoluid 1502.  
 Chinone 1501; Einwirkung auf m-Nitranilin und Nitro-p-toluidin 1502.  
 Chinonhomofluorinden 1502.  
 Chinonnitrilanilid 1502.  
 Chinonnitrotoluid 1502.  
 Chinonoxim, Aether des, 1503.  
 Chinonoxime, Anwendung als Dampffarben 1523; Verbindungen mit Chloral 825.  
 Chinopropylin 1623.  
 Chinotinsäure, Kupfersalz ders. 1763.  
 Chiuovit 865.  
 Chinovit = Aethylchinovosid 863.  
 Chinovose, Constitution 865.  
 Chionanthin 1571.  
 Chionanthus virginica, Glycosid aus demselben 1571.  
 Chitenin 1623; Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure 1624.  
 Chiteninäthyläther 1624.  
 Chitenol 1624.  
 Chitine 1571.  
 Chlor, Atomgewicht, Dichte, Molekularvolumen und kritische Temperatur 8; in Wasser, Bestimmung 2053; und Brom, Trennung von Jod 2055; und Brom, verschiedenes Verhalten bei der Substitution in der aliphatischen Reihe 626; und Brom, Einwirkung auf Gold 590; Brom und Jod, Nachweis 2057; Brom und Jod, quantitative Trennung 2056; chemische Energie 299; Darstellung 302, 444, 447; Herstellung aus den Rückständen der Ammoniaksofabrikation 300; Darstellung durch Elektrolyse 478, 493; und Natriumamalgam, Darstellung 446; Darstellung mit Hilfe von Chlormagnesium 300; Darstellung mittelst Braunstein und Salpetersäure 300; Einwirkung auf Brenzcatechin und o-Amidophenol 701; reines, Einwirkung auf Quecksilber 307; flüssiges 298; freies, makroanalytische Bestimmung 2052; ultrarother Spectrum 298.  
 Chloracetobrenzcatechin, basische Derivate 1212.  
 Chloraceton 828; Darstellung 828.  
 Chloracetophenon 1721; basische Derivate 1212.  
 Chloracetypyrocatechin 1447; basische Derivate des 1448.  
 Chloracetoluid 1291.  
 Chloracetylacetphenylhydrazid 1954.  
 Chloracetylamidacetophenon 1870.  
 Chloracridin 1816.  
 Chloräthylbenzol 1025, 1033; Einwirkung von Aluminiumchlorid 1047.  
 Chloräthyltoluylamid 1289, 1290.  
 Chloral, Condensation mit Ketonen 824; Condensation mit Naphtholen 1077; und Butylchloral, Condensationen mit Aceton und Acetophenon 822; Einwirkung auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid 1032; Einwirkung auf Messler's Pyridinbasen 1756; Producte der Addition desselben an Chinolinbasen und Benz-

- imidazolen 1714; Verbindungen mit Aldoximen, Ketoximen und Chinonoximen 825.
- Chloralacetaldoxim 826.
- Chloralaceton 822, 824.
- Chloralacetophenon 822.
- Chloralacetoxim 825.
- Chloralbenzaldoxim 826.
- Chloralcampheroxim 826.
- Chloralhydrat, Dichten der wässerigen Lösungen 62; Prüfung 2168.
- Chloralkalien, geschmolzene, Elektrolyse 437.
- Chloralnitroso- $\beta$ -naphtol 826.
- Chloralose 865, 866; neues chemisches Product 865; physiologische Wirkungen 866.
- Chloralsäure 866.
- Chloramidophenol, Reduction 1174.
- Chloramin 914.
- Chloramine 1097.
- Chloranil, Derivate 1505.
- Chloranile, substituirte, Hemiacetale derselben 1506.
- Chlorat, Bestimmung von Chlorid neben demselben 2053.
- Chlorate, Bestimmung 2054; Darstellung 303; und Nitrate, Bestimmung 2071.
- Chlorbenzalchlorid, Condensation durch Metalle 1053.
- Chlorbenzoësäure, Darstellung 1268.
- Chlorbenzoësäureanhydrid 1269.
- Chlorbenzol 1024; Einwirkung auf Toluidin 1098; Molekulargewicht im flüssigen Zustande 38; Schmelzpunkt 98.
- Chlorbenzolazophenol, Umlagerung 1931.
- Chlorbenzonitril 1283.
- Chlorbenzophenon - Hydrazon 1960.
- Chlorbenzophenone 1459.
- Chlorbenzotrichlorid 1052.
- Chlorbenzylacetamid 1858.
- Chlorbenzylbenzamid 1858.
- Chlorbenzyldeoxybenzoin 1043.
- Chlorbenzyltoluidin 1856.
- Chlorbestimmung, mafsanalytische, nach der Mohr'schen Methode, Fehlerquelle bei derselben 2053.
- Chlorborate, die dem Boracit isomorph sind 518.
- Chlorbromcuminsäure 1052.
- Chlorbromcymol und seine Oxydationsproducte 1051.
- Chlorbromfurfuran- $\beta$ -sulfosäure 1668.
- Chlorbromterephthalsäure 1052.
- Chlorbromterephthalsäure - Diäthyläther 1052.
- Chlorbromtoluylsäure 1052.
- Chlorcalciumlösungen, Eigenschaften, Gefrierpunkt 461.
- Chlorcamphenphosphonsäure 1558.
- Chlorcamphensäure 1558.
- Chlorcampher 1541; Einwirkung von Chlorzink 1534.
- Chlorcamphersulfochlorid 1540.
- Chlorcamphersulfonsäure 1540.
- Chlorchinoline 1781, 1783, 1785.
- Chlorchinolinchloromethylat 1781.
- Chlorchinolinindiazochlorid 1782.
- Chlorchinolinjodmethylat 1781.
- Chlorchinolinsulfamid 1785, 1786.
- Chlorchinolinsulfochlorid 1785, 1786.
- Chlorchinolinsulfonsäure 1782, 1784, 1786.
- Chlorchinolinsulfonsäureester 1785, 1786.
- Chlorcitronsäure 841.
- Chlorcrotonsäuren, Oxydation mit Kaliumpermanganat 698.
- Chlordijodmesitylen 1056.
- Chlordithienyl 1679.
- Chlordurol 1025.
- Chloreserin 1648.
- Chloressigsäure, die beiden Modificationen 685; Dichten verdünnter Lösungen 61; Zersetzung der Salze 685.
- Chlorfabrikation 299.
- Chlorfluorpseudocumol 1059.
- Chlorfluorpseudocumolsulfamid 1058.
- Chlorfluorpseudocumolsulfosäure 1058.
- Chlorfumarsäure 1667; vermeintliche optische Activität 759.
- Chloride, Bestimmung neben Hypochloriten und Chloraten 2053; Fällung durch Salzsäure und Gefrierpunkts erniedrigung 86; im Harn, Bestimmung 2208; unlösliche, Darstellung aus den Metallen 197.
- Chlorirung des Propylenchlorids 825.
- Chlorisonitrosoaceton 821.
- Chlorisonitrosoacetophenon 1445.
- Chlorisopropylbenzol 1025, 1028.
- Chlorjodobenzol 1068, 1069, 1071.
- Chlorjodosobenzol 1068; chromsaures 1069.
- Chlorjodosobenzole, isomere 1071.
- Chlorkalium, Ersatz des Kochsalzes bei der Ernährung 441; Schmelzpunkt 98.
- Chlorkalk, Fabrikation 443; Formel 463, 464.
- Chlorkalklösungen, specifische Gewichte 464.
- Chlorkohlen säureäther, Einwirkung auf die Alkalisalze des Acetylacetons 1495.
- Chlorlithium, Hydratformen 298, 454.
- Chlormaleinsäure 839.

- Chlormesitylen 1025.  
 Chlormethyl- und Kohlensäuregemische, Messungen über die Oberfläche von van der Waals 23.  
 Chlormethyläthyläther 667.  
 Chlormethylal 672.  
 Chlormethylisobutyläther 667.  
 Chlormethyloxyd 666.  
 Chlormethylpropyläther 667.  
 Chlornaphthalin 1025.  
 Chlornaphtoessäure 1340.  
 Chlornaphtolcarbonsäure 1344.  
 Chlornaphtotrichlorid 1340.  
 Chlornatrium, Dissociation 214; Dichten verdünnter Lösungen 61; Elektrolyse 443; flächenreiche Krystalle 440; Gefrierpunkt verdünnter Lösungen 80; Reinigung 441; Schmelzpunkt 98.  
 Chlornatriumlösungen, Gefrierpunkte 79; Siedepunkte 70.  
 Chlornitroanisol, Reduction 1174.  
 Chlornitrophenol, Reduction 1174.  
 Chlornitropyroschleimsäure 1667.  
 Chlornitrotoluolsulfosäure 1900.  
 Chlorocodid 1656.  
 Chloroform 649; alkoholhaltiges, Zersetzung 630; reines, Darstellung 627, 628; eigenthümliches Verhalten 628; Nachweis im Urin 2208; Oxydation mit Chromsäure und Darstellung von Phosgen aus demselben und aus Tetrachlorkohlenstoff 631; Schmelzpunkt 98; Veränderung durch Licht 630; Zersetzung 628, 629; Zersetzung bei Gegenwart von Jod 630.  
 Chlorogallacetophenon 1447; basische Derivate des 1448.  
 Chloronitrotetraminkobaltchlorid 484.  
 Chloropiazin 1939.  
 Chloropurpureochromchlorid 411.  
 Chloropurpureorhodium - Rhodiumchlorid 430.  
 Chlororubin aus Chaywurzel 1592.  
 Chloroxybenzoesäure 1328.  
 Chloroxyisochinolin 1835.  
 Chloroxyphenoxazon 1836.  
 Chlorpentabromdithienyl 1679.  
 Chlorpentamethylbenzol 1025.  
 Chlorphenanthridin 1822.  
 Chlorphenolpikrat 1177.  
 Chlorphenonaphtacridin 1820.  
 Chlorphenyldihydrochinazolin 1862.  
 Chlorphenylhydrazin 1950.  
 Chlorphenyljodacetat 1069.  
 Chlorphenyljodidchlorid 1068.  
 Chlorphenyl - 4 - ketohydrochinazolin 1863.  
 Chlorphenylpyrazol 1689.  
 Chlorphenylsemicarbazid 1951.  
 Chlorphenylthiosemicarbazid 1951.  
 Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin 1854.  
 Chlorphenylurazol 1951.  
 Chlorphthalazin 1836.  
 Chlorpikrin, Schmelzpunkt 98.  
 Chlorpropionsäureester, Darstellung aus Acrylchlorid und Alkoholen 688.  
 Chlorpropiopyrocatechin 1447.  
 Chlorpropylbenzamid 1261.  
 Chlorpropyltoluol 1029.  
 Chlorpropyltoluylamid 1289, 1290.  
 Chlorpseudocumol 1025.  
 Chlorsilber, Löslichkeit 100; chemisches Verhalten 132.  
 Chlorsulfide des Arsens und Antimons 376.  
 Chlorsulfobrenzschleimsäuren 1666.  
 Chlorthiophen, Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure 1678.  
 Chlorthiophensulfosäure 1679.  
 Chlortoluidin 1292.  
 Chlortolunitril 1292.  
 Chlortoluole, Schmelzpunkt 98.  
 Chlortoluylsäuren 1292, 1296; und ihre Derivate 1291; Beziehungen zu den Monochlorderivaten des  $\alpha$ -Xylol 1295.  
 Chlorvaleriansäure 1751; aus Phenoxyvaleriansäure 724.  
 Chlorwasserstoff, Dichte, Molekularvolumen und kritische Temperatur 8; ultrarotheres Spectrum 298; Verdampfungswärme 35.  
 Chlorwasserstoffsäure, Bestimmung 2207.  
 Chlorxylol 1024.  
 Chlorxylulsulfosäure 1296.  
 Chlorzink, Verbindung mit Olefinen 621.  
 Cholerarothreaction 2017; Fehlerquellen bei Anstellung derselben 2069.  
 Cholesterinconcement als Harnstein 693.  
 Cholesteringehalt der Thrane 1236.  
 Cholestrophan, Bildungswärme 966.  
 Cholin in Maté 2026; Vorkommen im Wurmeamen 932; Vorkommen in Malzkeimen und im Keime des Weizenkornes 932.  
 Chrom 2125; Bestimmung im Ferrochrom 2126, 2127; Bestimmung im Stahl 2125; Bestimmung in den Producten der Eisenindustrie 2126; Bestimmung mit Hydroxylamin 2125; Darstellung aus seinem Alkali- oder Erdalkaliverbindungen 564; Darstellung bei hoher Temperatur 200; elektrolytische Gewinnung 564; Ge-

- winnung mit Hilfe elektrolytischer Bäder mit Chromsalzen 563; Krystallform 564; Legirung 564; Spectrum 149; zum Beizen der Wolle 1991; und Eisen, Legirungen 546.
- Chromammoniakverbindungen, Constitution 416.
- Chromammoniumfluorid 409.
- Chrombasen 559, 566; Constitution 427.
- Chrombestimmung in Chromstahl und Chromeisenstein 2128, 2129.
- Chromchlorid, Verhalten gegen flüssiges Ammoniak 411.
- Chromdischwefelsäure 570.
- Chromfluoride 565.
- Chromisalze 566.
- Chrommonoschwefelsäure 566.
- Chromotrope 1222.
- Chromotropsäure 1222.
- Chromoxalate, Absorptionsspectra der violetten Reihe 565.
- Chromoxyd, Darstellung auf trockenem Wege 566; krystallinisches, schwefelsaures 567; Spectrum 149.
- Chrompyroschwefelsäure 570.
- Chromsäure, zur Prüfung von eiweißhaltigem Harn 2218; Trennung von Vanadinsäure 2094.
- Chromschwefelsäure 570.
- Chromsulfate 570.
- Chromtrifluorid, Leitfähigkeit und Gefrierpunkt 297.
- Chromtrischwefelsäure 566.
- Chromverbindungen, Absorptionsspectra 565; photochemisches Verhalten 133.
- Chrysen, Bildung aus Inden 1035; Constitution 1045.
- Chrysensäure, Constitution 1046.
- Chrysin, Constitution 1580.
- Chrysoidin, Condensation mit Formaldehyd 1250.
- Chrysomethylpiazin 1879.
- Chrysopiazin 1878.
- Chrysotilfaser, Anwendung bei der Untersuchung organischer Substanzen 2151.
- Cibolit, rauchloses Pulver 889.
- Cicuta virosa, ätherische Oele der Samen von demselben 1563.
- Cinchonin 1629, 1635.
- Cinchonidin 1629.
- Cinchonidin 1623; Drehungsvermögen der Salze in verdünnten Lösungen 64; Löslichkeit, Zusammensetzung und Drehung der Salze 1633; und seine Salze, Beziehungen zwischen dem optischen Drehungsvermögen derselben 1632.
- Cinchonidinsulfat und Chinin, gemischte wässrige Lösungen 2249.
- Cinchonin 1629.
- Cinchonin 1629, 1630.
- Cinchoninsäure 1631.
- Cinchoninsäuren, substituirte, Alkyl- und Alkylenderivate 1808.
- Cineol 2242; Reaction und Nachweis desselben in ätherischen Oelen 2242.
- Cinnamenylacrylsäure 1303.
- Cinnamenylacrylsäurenitril 1303.
- Cinnamenylcyanacrylsäure 1303.
- Cinnamenylcyanacrylsäure-Aethyläther 1303.
- Cinnamenylcyanacrylsäure-Methyläther 1303.
- Cinnamenylnitril 1301.
- Cinnamylamidoacetophenon 1870.
- Cinnamyl dimethylpyrrol 836, 1681.
- Cinnamylidenallyltolylhydrazin 1957.
- Cinnamylidenbenzhydrylamin 1108.
- Cinnol 1548.
- Citraconfluorescein 1375.
- Citraconsäure, Umwandlung in Mesaconsäuren 696; Homologe 695.
- Citraconsäureester, Einwirkung von alkoholischem Ammoniak 978.
- Citradibrombrenzweinsäure 696.
- Citral, Condensation 1442.
- Citraloxim 1528.
- Citral-(Geranial)-Reihe, Verbindungen 1527, 1530.
- Citrazinamid, Salze 982.
- Citrazinsäure 982, 1762.
- Citrazinsäure im Rübensaft 878.
- Citromyces 2015.
- Citronellal 1525.
- Citronellaloxim 1525.
- Citronellapimelinsäure 1525.
- Citronellasäure 1525.
- Citronellon 1525.
- Citronensäure, Nachweis und Bestimmung 2142; Nachweis von Weinsäure in derselben 2171; Prüfung 2171; Prüfung auf metallisches Blei und Bleiverbindungen 2171; synthetische, Darstellung durch Gährung der Glucose 793; und ihre Alkalisalze 793.
- Citronensäurederivate des Benzylamins 1130.
- Citronensäuregährung 2015.
- Citronensaurer Kalk, im Stoffwechsel 795.
- Cocäthylin 1644.
- Cocain, Bestimmung 2249; Gewinnung aus den dasselbe begleitenden Alkalien 1635; toxikologischer Nachweis des

- selben 2250; Verhalten gegen Borax bei Gegenwart von Glycerin 1646.  
 Cocainchlorhydrat, Schmelzpunkt 1645.  
 Cocainreaction 2250.  
 Cocain- und Pilocarpinsalz, Reaction mit Calomel 2251.  
 Cocayloxyessigsäure 1642.  
 Cochenille, Prüfung auf Tyrosin und Leucin 1233.  
 Cochenillefarbstoff 1230.  
 Cocosnussöl, Constanten 2173.  
 Codein 1655; amorphes 1658.  
 Coffein, Bildungswärme 987; in Nahrungs- und Genußmitteln 989; Salze 989; und Thein, Identität 988.  
 Cohäsion, Wesen und Gesetze 107.  
 Cohäsions- und Temperaturänderungen 107.  
 Colanin 989.  
 Colaroth 989.  
 Collagen in der Hornhaut 2031.  
 Colloidale Modificationen des Baryumsulfates 471.  
 Colloidale Modificationen krystallisirbarer Salze 116.  
 Colloidales Bleichlorid 483.  
 Colloidales Silber, Verhalten des festen colloidalen Silbers gegen den elektrischen Strom 498.  
 Colorimeter mit Lummer-Brodhunschem Prismenpaar 275.  
 Complexe anorganische Säuren 579, 580.  
 Complexe Metallverbindungen 406.  
 Complexe Säuren, Geschichte 580.  
 Complexe Salze, elektromotorische Kräfte 171.  
 Concentrationselemente 166.  
 Conchinin, Drehungsvermögen der Salze in verdünnten Lösungen 64.  
 Condensationsproducte des m-Phenyldiamins mit  $\beta$ -Naphthol 1155.  
 Condensirte anorganische Säuren 579.  
 Congo, Condens. mit Formaldehyd 1250.  
 Coniin, Trennung von Nicotin 2253.  
 Consistenz von halbfesten Körpern, Prüfung derselben 2201.  
 Constanten, Berechnung 18.  
 Constitution anorganischer Verbindungen 560; Beziehungen zwischen chemischer und therapeutischer Wirkung 609; ihre Beziehungen zu den physikalischen Constanten bei den aromatischen Verbindungen 1110; der Salzlösungen 59.  
 Coordinationszahl der Metalle 423.  
 Copahuven im Lavendelöl 1562.  
 Copaivabalsam, Nachweis des Gurjunbalsams 2243.  
 Coprahöl, Reinheitsprüfung 2182.  
 Coriander, Bestandtheile 2026.  
 Coriandral 1526.  
 Coriandrol 1526, 1527, 1533.  
 Corneamucoid in der Hornhaut 2031.  
 Corybulbin 1646.  
 Corycavin 1646.  
 Corydalin 1646.  
 Corydalis cava, Alkaloide 1646; neue Base aus demselben 1646.  
 Corydin 1646.  
 Corytuberin 1646.  
 Cotinin 1767.  
 Cotochinhydrone 1581.  
 Cotochinon 1581.  
 Cotogenin 1581.  
 Cotohydrochinon 1581.  
 Cotoin 1582, 1583.  
 Cotoinsäure 1583.  
 Cotorindenstoffe 1583.  
 Croceokobalt-Diaminkobaltnitrit 431.  
 Croceokobalt-Kobaltdinitrit 431.  
 Croceokobaltsalze, Reactionen 427.  
 Cumalinring, Abbau 772.  
 Cumalinsäure 778; Identificirung 781.  
 Cumarone 1140; neue Synthese 1337.  
 Cumarongruppe, Beziehung zu Furfuralävinensäuren 1674.  
 Cumarsäure im Xanthorrhoeaharz 1570.  
 Cuminaldoxim 1430.  
 Cuminoin, Condensation mit Acetophenon 1488.  
 Cuminol im Oel von *Cicuta virosa* 1563.  
 Cuminoylacetylphenylhydrazid 1954.  
 Cuminoylbenzylidenhydrazon 1954.  
 Cuminoylphenylhydrazid 1954.  
 Cuminoylphenylsemicarbazid 1954.  
 Cumylendiazosulfid 1915.  
 Cupriammoniumacetobromid 683.  
 Cupriammoniumacetochlorid, complexes 683.  
 Cupriammoniumdoppelsalze 683.  
 Cupriammoniumformobromid 684.  
 Cupricäsiumbromide 494.  
 Cupricäsiunchloride 493.  
 Cuprisalze 493.  
 Cuprocäsiunchloride 494.  
 Cupromerkurijodid 493.  
 Cuprophosphat 368.  
 Cuprophosphit 495.  
 Curcuma 2026.  
 Cuticularisation 890.  
 Cutin 890.  
 Cyan 996; Bestimmung in Gasreinigungsmassen 2206; Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8; Gewinnung als Ferrocyan aus Destil-

- lationsgasen organischer stickstoffhaltiger Körper 997; Wirkung auf Hydrazin 1002; Zersetzung durch Wasser 996.
- Cyanaceton, das sogenannte Hydraxon desselben 1697.
- Cyanacetonehydrazon 1010.
- Cyanacetophenon, o-carboxylirtes 1408.
- Cyanacetophenonhydrazon 1010.
- Cyanacetoxim, Constitution 1009.
- Cyanacetyläthylanilin, Oxydation 977.
- Cyanacetylamine 976.
- Cyanacetylbenzylamin, Oxydation 976.
- Cyanacetyldiacetonamin 1746.
- Cyanacetyldianisidin 1182.
- Cyanacetylmethylanilin 977.
- Cyanacetylphenocoll 1182.
- Cyanacetylphenylamin 977.
- Cyanacetylpiperidin, Oxydation 976.
- Cyanamidrazon 1727.
- Cyanbenzoëssäure, ihre Bildung durch die Einwirkung von Phthylchlorid auf Ammoniak 1272.
- Cyanbenzolsulfamid 1282.
- Cyanbenzolsulfanilid 1282.
- Cyanbenzolsulfochlorid 1281.
- Cyanbenzolsulfosäure 1281.
- Cyanbenzoylaceton 1009.
- Cyanbrenztraubensäureester 956.
- Cyancarbamidothiophenol 1917.
- Cyancetylamidophenetol 1182.
- Cyandiäthylketon 1009.
- Cyandimethylpyridon 1747.
- Cyanessigester, neue Synthesen 955.
- Cyanessigsäure, Condensation mit aromatischen Aldehyden 1300.
- Cyanide, Darstellung aus Kohlenoxyd und Ammoniak 998; Darstellung aus Leucht- und Heizgas 997.
- Cyankalium, Condensation mit 1488.
- Cyanketodihydrochinolin 1805.
- $\beta$ -Cyanlepidon 1805.
- Cyanmethyldimethyldihydropyridon 1745, 1746.
- Cyanmethylnketodihydrochinolin 1805.
- Cyanmethylpseudocarbostyryl 1805.
- Cyanphenylhydrazin 1727.
- Cyanphenylhydrazine und die aus denselben darstellbaren Triazolderivate, Constitution derselben 1726.
- Cyansaures Kalium, Darstellung 961.
- Cyansäuren 955.
- Cyantetramethyldiamidotriphenylcarbinol, Darstellung 1241.
- Cyanverbindungen 2205.
- Cyanwasserstoff, Bildung durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker 998; Nachweis 2206.
- Cyan-, Sulfocyan- und Chlorwasserstoffsäure, Bestimmung 2207.
- Cyanwasserstoffgehalt der Blattknospen von *Prunus Padus* 997.
- Cyklohexanol aus Chinit 1021.
- Cyklopentan 653.
- Cymidin, Darstellung aus Oximen von Campherarten der Formel  $C_{10}H_{16}O$  1138.
- Cymol, Einwirkung von Malonylchlorid 1485; Einwirkung von Sulfurylchlorid 1025; im Oel von *Cicuta virosa* 1563; kritische Größen 25.
- Cymylacetamid 1451.
- Cymylcarbonsäure 1450.
- Cymylessigsäure 1451.
- Cymylglyoxylsäure 1450.
- Cytoplasma, chemische Beschaffenheit 1986.
- Daguerre-Proceß 140.
- Dampfdruck gesättigter Dämpfe 38.
- Dampfspannung von Lösungen 69.
- Dampfspannungen, Abänderung des Raoult'schen Gesetzes 69.
- Datisectin 1573.
- Datiscin und seine Spaltungsproducte 1572.
- Deaconproceß 299.
- Degras 721.
- Dehydraceticarbonsäure 782; Anilid 783, 784.
- Dehydracetsäure, Bildung von Orcin aus demselben 1223; Bildung von Naphtalinderivaten aus demselben 1223.
- Dehydroamarsäure 1494.
- Dehydroamarsäureamid 1495.
- Dehydroamarsäureanhydrid 1495.
- Dehydrodiacetylallavulinsäure, Constitution 836.
- Dehydrotetramethyliretol 1575.
- Dehydroiren 1441.
- Dehydrophotosantonsäure 1869.
- Dehydropropionylessigcarbonsäure 785.
- Dehydropropionylessigsäure 785.
- Dehydrospartein 1660.
- Dekahexadecarbonsäure 746.
- Dekan, kritische Größen 25.
- Dekanaphten 1019; aus der kaukasischen Naphta 1019, 1020.
- Dekanaphtenalkohol 1019, 1020.
- Dekanaphtylen 1020.
- Dekanaphtylenalkohol, Essigäther des 1020.
- Demonstration der Beziehung zwischen Gasvolumen und Atomgewichten 278.



- Depolarisatoren 175, 176.  
 Dermatol 1389.  
 Desinfection der Abwässer mit Schwefelsäure 292.  
 Desmotroposantonige Säure 1369, 1371; Constitution 1372; Methylester 1368.  
 Desmotroposantonin 1368, 1369, 1371.  
 Desmotroposantoninsäure 1369, 1371, 1372.  
 Desoxyamalsäure, Bildungswärme 985.  
 Desoxybenzoin 1469; Condensation mit Aldehyden und Ketonen 1492; Condensation mit Benzaldehyd 1491; Condensation mit Furfuröl 1495; Condensation mit Acetophenon 1495.  
 Desoxybenzoin - Benzalbenzoylbrenztraubensäureester 1473.  
 Desoxybenzoin - Benzalacetessigester 1473.  
 Desoxydigitogensäure 1573.  
 Destillation, fractionirte 264; mit überhitzten Wasserdämpfen, Apparat 265.  
 Destilliraufsatz 265.  
 Destilliren schwer flüchtiger Substanzen in einem Strome permanenter Gase 265.  
 Desylanilid 1736.  
 Desylnaphtalid 1737.  
 Desyltoluid 1737.  
 Deuteroalbumose, Diffusion 1988.  
 Dextrinbegriff, Verflüchtigung 894.  
 Dextrose, Autoxydation 2001; Entstehung aus der Stärke durch fermentative Prozesse 1996; Gärung durch ein Linksmilchsäureferment 2009; Reaction gegen Boraxlösung 850; Reductionsgleichungen 2227; Reductionsgleichungen der nach Wein bestimmten 2226.  
 Diabetikerbrote 2260.  
 Diacetanilid 1111, 1261.  
 Diacetanilidobbernsteinsäure 1124.  
 Diacetanilidobbernsteinsäureanhydrid 1124.  
 Diacetessigsäuremethylläther 1496.  
 Diacetonecampheylharnstoff 924.  
 Diacetonitril, Einwirkung auf salzsaures Hydroxylamin 1009; Einwirkung von Phenylhydrazin 1010.  
 Diacettoluide 1112, 1261.  
 Diacettoluidobbernsteinsäure 1124.  
 Diacettoluidobbernsteinsäureanhydrid 1124.  
 Diacetylallylamin 1261.  
 Diacetylamidobenzylanilin 1848.  
 Diacetylbenzylhydroxylamin 1420, 1421.  
 Diacetylchrysin 1580.  
 Diacetylcitrazinamid 982.  
 Diacetylcotohydrochinon 1581.  
 Diacetyldiamidobbernsteinsäure 948.  
 Diacetyldihydrodiphenylpiazin 1880.  
 Diacetyldimethylfurfuran 1682.  
 Diacetyldimethylpyrrol 1682.  
 Diacetyldioxalendianilidoxim 1122.  
 Diacetyldioxyphenylcumarin 1399.  
 Diacetyldiphenyldihydrodrotetrazin 1905.  
 Diacetylenbernsteinsäureester, Elektrolyse 194.  
 Diacetylglutarsäureester 734.  
 Diacetylheptan 657.  
 Diacetyloxypropylen 1472.  
 Diacetylphenylchloraphnetin 1398.  
 Diacetyltetrahydrodimethylphenmiazin 1869.  
 Diäthobenzoylmethan 1487.  
 Diäthoxybenzoesäure 1230.  
 Diäthoxydiamidodiphenylmethan, Darstellung 1239.  
 Diäthoxydichlorchinon 1506.  
 Diäthoxynaphtostilben aus Di- $\alpha$ -äthoxynaphtyltrichloräthan 1077.  
 Diäthoxydinaphtostilbenbromid 1078.  
 Diäthoxynaphtyltrichloräthan 1077, 1078.  
 Diäthylamidooxybenzol 1226.  
 Diäthylanilin, Einwirkung von nascirendem Brom 1099; von diesem sich ableitende organische Quecksilberverbindungen 1971.  
 Diäthylanilinsulfosäure, Farbstoffe aus derselben 1936.  
 Diäthylbenzol 1487.  
 Diäthylbernsteinsäure 744.  
 Diäthylcarbinamin, Aminopentan 907.  
 Diäthylchloramin 914.  
 Diäthylcyklohexandion 1021.  
 Diäthylendisulfon, Verseifung durch Barytwasser 678.  
 Diäthylendioxydsulfon 679.  
 Diäthylentriphenylhydrazin 1949.  
 Diäthylhypoxanthinäthyljodid 992.  
 Diäthylketon, thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32.  
 Diäthylmethylphenylammoniumjodid 1972.  
 Diäthylnitromethan 637.  
 Diäthylxyazoxazin 741.  
 Diäthylxyazoxazincarbonsäure 741.  
 Diäthylxyazoxazindicarbonester 740.  
 Diäthylxyazoxazindicarbonsäure 741.  
 Diäthylxynitroazoxazin 741.  
 Diäthylphenylthioharnstoff 1118, 1119.  
 Diäthylsalicylsäureester 1315.  
 Diäthyltetrahydronaphtylalkin 1039.  
 Diäthylthiocarbaminchlorid 1119.  
 Diäthyltoluidinsulfosäure 1131.

- Dialloxanylamidoditolyamin 1161.  
 Diallyl, Additionswärme von Brom 632.  
 Diallylditolyltetrazon 1957.  
 Dialloxalsäure, Oxydation mit Kalium-  
 manganat 726.  
 Dialursäure 984.  
 Dialyse bei der Beurtheilung des Honigs  
 2224.  
 Diamant, Asche 384; Darstellung 380,  
 381; Eigenschaften 385; Einwirkung  
 des elektrischen Bogens 206; Ent-  
 stehung 387.  
 Diamanten, mikroskopische in der  
 blauen Erde vom Cap 383.  
 Diamid, Metaldoppelsalze 331.  
 Diamidoanilidosalicylsäure 1326.  
 Diamidoazimidobenzol 1923.  
 Diamidoazobenzol gegen Thionylchlorid  
 1104.  
 Diamidobase, neue, Herstellung 1715.  
 Diamidobbernsteinsäure, racemische 948.  
 Diamidobbernsteinsäuren, isomere 947.  
 Diamidobrenzcatechin 1213.  
 Diamidodialkylthioharnstoffe, Farbstoffe  
 daraus 1161.  
 Diamidodinaphtyldisulfid 1201.  
 Diamidodioxidyphenyltrichloräthan  
 1077.  
 Diamidodibenzyläthylamin 1134.  
 Diamidodibenzylallylamin 1134.  
 Diamidodibenzylisobutylamin 1134.  
 Diamidodibenzylmethylamin 1134.  
 Diamidodibenzylpropylamin 1134.  
 Diamidodiphenensäure 1025.  
 Diamidodiphenylmethanbasen, benzy-  
 lirt, Darstellung 1239.  
 Diamidodiphenylthioharnstoff 1161.  
 Diamidoditoly, Condensation mit Ben-  
 zyl 1740.  
 Diamidoheptanmethylsäure 1823.  
 Diamidohexamethylen, Nitrit 908.  
 Diamidokresol, elektrolytische Darstel-  
 lung 196.  
 Diamidonaphtalindisulfosäure, Darstel-  
 lung einer Amidonaphtoldisulfosäure  
 aus derselben 1206.  
 $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Diamidonaphtalin- $\beta_2$ - $\beta_3$ -disulfosäure,  
 Umwandlung in die  $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -  
 Amidonaphtol- $\beta_2$ - $\beta_3$ -disulfosäure 1207.  
 Diamidonaphtalindisulfosäuren, Darstel-  
 lung 1160.  
 Diamidophenol 1179, 1227; elektrolyt.  
 Darstellung 196; Salze 1179.  
 Diamidophenoläther, Condensation mit  
 Formaldehyd 1167.  
 Diamidophenylbenzimidazol 1715.  
 Diamidopropyleisigsäure 1823, 1824,  
 1825.  
 Diamidopropylmalonsäure 1824.  
 Diamidophenylacridin, Condensation  
 mit Formaldehyd 1250.  
 Diamidophenylmercaptop 1916.  
 Diamidophenylnaphtalin 1931.  
 Diamidopropionsäure 939.  
 Diamidoterephthalsäureäther 1356.  
 Diamidotolazon 1840.  
 Diamidotoluolsulfosäure 1792.  
 Diamidotolylnaphtalin 1931.  
 Diamidotribenzylamin 1134.  
 Diamidrazon 1727; Beziehung zum Di-  
 formazyl 1729.  
 Diamine 1148, 1893; alkylirte, Darstel-  
 lung von neuen stickstoffhaltigen  
 Basen aus denselben 1159; aroma-  
 tische, Einwirkung auf einige An-  
 hydride zweibasischer Säuren 1153;  
 aromatische, Einwirkung von Thionyl-  
 chlorid 1105; monoalkylirte, Einwir-  
 kung von Picrylchlorid 1894.  
 Diammoniumbijdodid 1938.  
 Diammoniumchlorid 1938.  
 Diammonium-Ferrosulfat 333.  
 Diammonium-Kobaltsulfat 333.  
 Diammonium-Mangansulfat 333.  
 Diammonium-Nickelsulfat 333.  
 Diammonium-Zinksulfat 333.  
 Diamyläther 653.  
 Diamylchloramin 914.  
 Diamylharustoff 970.  
 Diamylphenylthioharnstoff 1119.  
 Diamylthiocarbaminchlorid 1119.  
 Dianilidobbernsteinsäure 1123, 1124.  
 Dianilidochinolin 1797.  
 Dianilidohippuroflavin 1264.  
 Dianilsuccin 1123.  
 Dianisylguanidin und sein Benzoylderi-  
 vat, Darstellung 1182.  
 Dianisyltrichloräthan 1077.  
 Diaphragma für elektrolytische Zellen  
 191.  
 Diapocinchonin 1629.  
 Diastase, Abhandlungen von Jegorow  
 1998; aus Weizen 1997; chemische  
 Bedingungen der Wirkung derselben  
 1996; künstliche, von Reyhler 1997.  
 Diastasewirkung, Einfluss von Säuren  
 und Alkalien 227.  
 Diastatische Fermente des Thierkörpers,  
 Einwirkung der Kohlensäure 1999.  
 Diazingruppe 1836.  
 Diazoacetophenon 1446, 1918.  
 Diazoamidobenzol, Benzoate und Nitro-  
 benzoate desselben 1924.  
 Diazoamidobenzoltetrahydroisochinolin  
 1826.  
 Diazoamidotolunitril 1919.

- Diazoamidotoluol, Benzoate und Nitrobenzoate desselben 1924.  
 Diazoamidverbindungen 1919.  
 Diazobenzol, Einwirkung von Phenylhydrazin 1920; Verhalten gegen Ferricyankalium 1909; Verhalten gegen Permanganat 1910.  
 Diazobenzolchlorid, Einwirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe 1048; Einwirkung auf die Oxyvitinsäure 1935; Einwirkung auf Thiophen, auf Pyridin, auf Chinolin 1049.  
 Diazobenzolimid, Bildung durch Einwirkung von Jodstickstoff auf Phenylhydrazin 1922; Einwirkung auf Acetylendicarbonsäuremethylester 1921.  
 Diazobenzolimide, Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure 1980.  
 Diazobenzolimidcarbonsäure 1922.  
 Diazobenzolsäure 1910.  
 Diazobenzolsulfat, Zersetzung in Isoamylalkohol 1909.  
 Diazobenzolsulfosäure, Reaction von Alkoholen auf dieselbe 1908.  
 Diazobenzylamidostyrol 1139.  
 Diazocampher 1918.  
 Diazoimide 1920; directe Ueberführung von Aminen in dieselben durch Stickstoffwasserstoffsäure 1921.  
 Diazokörper, Zersetzung 1907; Zersetzungsgeschwindigkeit 1905, 1906.  
 Diazonaphtalinchlorid, Einwirkung auf Benzol 1049.  
 Diazonaphtolcarbonsäure 1344.  
 Diazosulfide 1911.  
 Diazotetrazotsäure, Tetrazolderivate aus derselben 1733.  
 Diazotoluolsulfonsäure, Einwirkung von Aethylalkohol unter verschiedenen Drucken 1906; Einwirkung von Methylalkohol 1907; Reaction gewisser Alkohole mit denselben 1907.  
 Diazoverbindungen 1905; Einwirkung auf Hydrazine 1922; Zersetzung 1908.  
 Dibenzaladonit 663.  
 Dibenzamidodianilidobernsteinsäure 1264.  
 Dibenzamidopropylessigsäure 1824.  
 Dibenzamidopropylmalonsäure 1824.  
 Dibenzanilid 1261.  
 Dibenzenylhydrazidin 1903.  
 Dibenzhydrylamin 1108.  
 Dibenzimidin 1905.  
 Dibenzoldisulfoäthylendiamid 1090.  
 Dibenzoldisulfonpiperazid 1090.  
 Dibenzolsulfohydroaldin 1090.  
 Dibenzolsulfondimethylendiimid 1089.  
 Dibenzolsulfonoctohydronicotin 1773.  
 Dibenzoylacetone 1497; O-benzoylriten 1497.  
 Dibenzoylamidophenol 1178.  
 Dibenzoylamidophenyläthylamin 1867.  
 Dibenzoylazoazolon 1499.  
 Dibenzoylazoxazon 1500.  
 Dibenzoylbenzylhydroxylamin 1420, 1421, 1426.  
 Dibenzoyldiacetonitril 1009.  
 Dibenzoyldiamidoäthylen 1712.  
 Dibenzoyldiamidobernsteinsäure 948.  
 Dibenzoyldiamidonitrobutylbenzol 1191.  
 Dibenzoyldihydrodimethoxyphenylpiazin 1882.  
 Dibenzoyldihydrodiphenylpiazin 1880.  
 Dibenzoyldihydroxybenzylpyridin 1758.  
 Dibenzoyldimethylpyrazol 1688.  
 Dibenzoyldioxyäthylben 1434.  
 Dibenzoylglyoxim 1499.  
 Dibenzoylhydrocoton 1582.  
 Dibenzoylmesityloxyd 827.  
 Dibenzoylnitrohydrochinon 1214.  
 Dibenzoyloxypropylen 1471.  
 Dibenzoyloxyäthylben 1435.  
 Dibenzoylrotlerin 1593.  
 Dibenzoylsalicylaldoxim 1425.  
 Dibenzoylschleimsäureester 802.  
 Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmiazin 1869, 1870.  
 Dibenzoyltetrahydroptalazin 1840.  
 Dibenzoylxylylendiamin 1839.  
 Dibenzyladenin 992.  
 Dibenzylamin 1132.  
 Dibenzylanilin, Sulfosäuren 1132.  
 Dibenzylchloramin 1097.  
 Dibenzylidiphenylpiazin 1889.  
 Dibenzylidiphenyldihydropiazin 1884, 1885, 1886, 1888.  
 Dibenzylidiamidoditolyphenylmethan 1138.  
 Dibenzylhydroxylamin 1135.  
 Dibenzylxylylharnstoff 1136, 1137.  
 Dibenzylsalicylaldoxim 1425.  
 Dibenzylsulfanilsäure, Condensation mit Tetraäthylamidobenzhydrol 1251.  
 Dibenzylthioharnstoff, asymmetrischer 1127.  
 Dibromacetoneitril 1005.  
 Dibromäthylbenzoesäure 1139.  
 Dibromäthylbenzol, Einwirkung von Aluminiumchlorid 1047.  
 Dibromamidophenol 1381.  
 Dibromamyltrimethylammoniumbromid 921.  
 Dibrombenzol, Einwirkung von Natrium 1050.

- Dibrombernsteinsäure, Einwirkung von p-Toluidin 1124; Producte der Einwirkung von Anilin 1123.  
 Dibrombernsteinsäureester, Einwirkung von Natriumäthylat 752.  
 Dibrombutan 625.  
 Dibrombuten 661.  
 Dibromcampher 1541.  
 Dibromcantharidazon 1579.  
 Dibromchinhydron 1507.  
 Dibromchinolin 1787.  
 Dibromchinoline 1788; Jodmethylat 1788.  
 Dibromcinnamylidenbenzhydylamin 1109.  
 Dibromcotinin 1767.  
 Dibromcotininjodmethylat 1768.  
 Dibromcotininperbromid 1767.  
 Dibromdiacetin 661.  
 Dibromdinaphtyläthan 1076.  
 Dibromdinaphtyloxyd 1200.  
 Dibromdinitrodinaphtyloxyd 1200.  
 Dibromfluoropseudocumol 1059.  
 Dibromfurfuronitril 1665.  
 Dibromgallussäure - Methyläther, Derivate 1396.  
 Dibromglyoximperoxyd 1007.  
 Dibromhydrastonsäure 1408.  
 Dibromhydrinden 1037.  
 Dibromhydrocoton 1581.  
 Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid 921.  
 Dibromlävulinsäure, Constitution 737.  
 Dibrommaleinsäureester 753.  
 Dibrommalonylguanidin 930.  
 Dibrommethyläther, symmetrischer 667.  
 Dibrommethyldihydroxypyridin 1761.  
 Dibrommethylpyroschleimsäure 1673.  
 Dibrommethyltrimethylendicarbonsäure 776.  
 Dibromnaphthalinsulfosäure - Äethyläther 1092.  
 Dibromnaphthalosol 1318.  
 Dibromnitroacetonitril 1006.  
 Dibromnitrokresol 1186.  
 Dibromoxybenzoylbenzoesäure 1381.  
 Dibromphenylhydrazin 1952.  
 Dibrompropionitril 1007.  
 Dibrompropionsäure, Lösungs- und Neutralisationswärme 127; thermochemische Daten 128.  
 Dibrompropionylchlorid 697.  
 Dibrompseudolutidostyryl 725.  
 Dibromresorcinbenzein 1387.  
 Dibromsalicylsäureester 1315.  
 Dibromsalicylsäure - Naphtyläther 1316, 1317.  
 Dibromsalol 1318.  
 Dibromsuccinylchlorid, Einwirkung auf salzsaures p-Tolylhydrazin 1944.  
 Dibromtetramethylendicarbonsäure 796.  
 Dibromtrimethylendisulfon 678.  
 Dibromvaleriansäuren 705.  
 Dibromxyloisulfonsäure 1091.  
 Dibromylacetamid 958.  
 Dibromylamylamid 958.  
 Dibutylbenzol 1023.  
 Dibutyliditolylmethan, Trinitroderivate 1085.  
 Dibutylidixylmethan, Trinitroderivate 1085.  
 Dibutylthioharnstoff 974.  
 Dicapphelylsulfharnstoff 923.  
 Dicarbintetracarbonsäureester 751.  
 Dicarbobase aus Phenylhydrazin und Carbodiphenylimid 1947.  
 Dicarboxypyrazolsäure, über eine Abhandlung von Buchner über dieselbe 1696.  
 Dicarvacrylharnstoff 1193.  
 Dichinolin, Synthese eines neuen 1809.  
 Dichloraceton 828.  
 Dichloracetoluid 1292.  
 Dichloracetylchloracrylsäure 849.  
 Dichloracetylchloromethacrylsäure 849.  
 Dichloracetyldichloracrylsäure 849.  
 Dichloracetyltrichlormethylorotonsäure 841.  
 Dichloräthylalkohol 649.  
 Dichloräthylbenzol 1047.  
 Dichlorcampher 1541.  
 Dichlorchinazolin, Abkömmlinge 1846.  
 Dichlorchinhydron 1507.  
 Dichlorechinoline 1782, 1788.  
 Dichlorchinondimalonsäureester 1505.  
 Dichlordibromchinhydron 1508.  
 Dichlordiketopenten 844.  
 Dichlordihydroopiazin 1939.  
 Dichlordiketomethylpenten 845.  
 Dichlordinaphtyloxyd 1200.  
 Dichlordinicotinsäureester 1741.  
 Dichlordinitrodinaphtyloxyd 1200.  
 Dichlordiphenoxychinon 1505.  
 Dichlordithienyl 1678.  
 Dichlordiuril 1025.  
 Dichloressigsäureäthylester 649.  
 Dichlorfluoropseudocumol 1058.  
 Dichlorhydrindon 1453.  
 Dichlorimidoketopenten 846.  
 Dichlorisodithiosalicylsäure 1326.  
 Dichlorjodmesitylen 1056.  
 Dichlormaleinsäure 840, 1668.  
 Dichlormethyläther, symmetrischer 670.  
 Dichlormethylal, symmetrisches 672.  
 Dichlormethylphenylpyrazolon 1700.

- Dichlornitropyroschleimsäure 1668.  
 Dichloroxybenzoesäure 1328.  
 Dichlorphenylhydrazin 1920.  
 Dichlorprehnitol 1025.  
 Dichlorsulfoxyroschleimsäure 1667.  
 Dichlortetrabromthienyl 1678.  
 Dichlortoluidin 1293.  
 Dichlortolunitril 1293.  
 Dichlortoluylsäure 1293.  
 Dichlortrimethylendisulfon 677.  
 Dichromat, Herstellung aus neutralem Chromat auf elektrolytischem Wege 567.  
 Dichromate, Krystallform 569.  
 Dichte der Gase, Messung für industrielle Zwecke 269.  
 Dichtemaximum von Wasser 30.  
 Dichtigkeit verdünnter wässriger Lösungen 60.  
 Dicotin 1583.  
 Dicumylphenylfurfuran 1488.  
 Dicinchonin 1629.  
 Dicyanacetyläthylendiamin, Oxydation 976.  
 Dicyandiamid, Constitution 1000.  
 Dicyanide dimolekularer Säuren, Constitution 1008.  
 Dicyanphenylhydrazin, Formel 1727; und Triazolkörper von J. A. Bladin, Constitution 1731.  
 Didiamidodiphenyl 1740; Condensationsprodukte mit Benzil 1740.  
 Didichlormonochlorstilben 1054.  
 Didichlorstilben 1054.  
 Didichlorstilbendichlorid 1054.  
 Didichlortolan 1053, 1054.  
 Didichlortolandichloride 1033.  
 Dimethylalloxanylamidoditolylamin 1161.  
 Didimethylphthalsäure, Oxydationsprodukte 1370.  
 Dielektricität 207.  
 Dielektricitätsconstanten 208.  
 Dielektrische Flüssigkeiten, Untersuchung ihres Leistungsvermögens 179.  
 Dieosin 1400.  
 Differentialmanometer 244.  
 Diffusion in Lösungen 55; in wässrigen Salzlösungen 54; von Gasen durch Kautschuk 19; von Salzgemischen 57.  
 Diffusionsapparat 278.  
 Diffusionscoefficienten, Bestimmung aus Versuchen über die Verdampfung von Flüssigkeiten 58.  
 Diffusionsgeschwindigkeit der Rechts- und Links-Weinsäuremolekeln 56.  
 Difluorescein 1400.  
 Diformazyl, Beziehung zum Diamidrazon 1729.  
 Difurfuralävalinsäure 1675, 1676.  
 Digitogenin, Derivate 1573.  
 Digitonin, reines, Darstellung 1573.  
 Digitosäure 1573.  
 Diglucose-Aethylglucosid 863.  
 Diglycolanil 807.  
 Diglycolid 722, 723.  
 Diglycolsäure und Thiodiglycolsäure 807.  
 Diglycolsäurediäthylester 807.  
 Diglycolsäureanilid 807.  
 Diglycolsäuredichlorid 807.  
 Diglycolsäuredimethylester 807.  
 Dihelanthin 1401.  
 Dihexyloxamid 855.  
 Dihydrindendioxyamin 1035.  
 Dihydroäthoxyantipyrin, Darstellung 1701.  
 Dihydroanthramin 1207.  
 Dihydroanthrol 1207.  
 Dihydroanthrol-Aethyläther 1208.  
 Dihydrobenzaldehyd, Entstehung aus Anhydroecgonin 1638.  
 Dihydrobenzaldehydreaction 1638.  
 Dihydrobenzaldoxim 1413.  
 Dihydrobenzamid 1639.  
 Dihydrobenzoesäure 1639.  
 Dihydrobenzoesäuredibromid 1639.  
 Dihydrobenzoesäuretetrabromid 1639.  
 Dihydrobenzol 1021; Verbrennungswärmen 1018.  
 Dihydrobenzyltrimethylamin, Umwandlung in Tropidin 1606.  
 Dihydrocarveol, Constitution 1191.  
 Dihydrocarvone 1191, 1548.  
 Dihydrocarvoxim 1191.  
 Dihydrocarvylamin 1191.  
 Dihydrochinazoline, Bildung derselben und ein neuer Fall von intramolekularer Umlagerung 1843.  
 Dihydrochinazolinsynthesen 1861.  
 Dihydrochrysopiazin 1878.  
 Dihydrocollidindicarbonsäureäther, ein von ihm sich ableitendes Keton 1439.  
 Dihydroxyanhydroecgonin 1645.  
 Dihydrocymol 1021.  
 Dihydrodiäthylbenzol 1021.  
 Dihydrodianilidohippuroflavin 1265.  
 Dihydrodimethoxyphenylpiazin 1881.  
 Dihydrodimethyldiphenylpyrazolon, Darstellung 1702.  
 Dihydrodiphenylpiazin 1879; Bildung eines Blausäureadditionsproductes 1880.

- Dihydrodiphtalylidimid 1941.  
 Dihydroditoluidohippuroflavin 1265.  
 Dihydroisochinolin 1828.  
 Dihydroisocumarincarbonsäure 1040.  
 Dihydroisoindol 1837, 1839; Nitrosamin desselben 1837.  
 Dihydromesoanthramin, Nitrit 908.  
 Dihydromethylisopropylphenanthropiazin 1877, 1878.  
 Dihydromethylketol 1775.  
 Dihydronaphtol 1039.  
 Dihydronaphtalin und einige Derivate 1037.  
 Dihydronaphtalindibromid 1037.  
 Dihydrophenanthropiazin 1876.  
 Dihydrophenonaphthacridin 1343.  
 Dihydrophthalsäuren, Bildungswärme 1016; Krystallographie 1346.  
 Dihydropiazine 1876.  
 Dihydropseudocumol 1544.  
 Dihydropyrazolon 169.  
 Dihydroterpineol 1552.  
 Dihydrotetramethyliretol 1575.  
 Dihydroxyasellinsäure im Japanflächthran 721.  
 Dihydroxycitronellasäure 1525.  
 Dihydroxyfettsäuren 722.  
 Dihydroxyipyridine 1761.  
 Dihydroxytropidin, Darstellung 1806.  
 Diisoanilthioharnstoff 974.  
 Diisobutyläther, Darstellung mittelst aromatischer Sulfosäuren 673.  
 Diisobutyläthylenäther 665.  
 Diisobutylcarbinamin (4 - Amino - 2, 6 - dimethylheptan) 908.  
 Diisobutylthioharnstoff 973.  
 Diiso Eugenol 1310.  
 Diisohexolacton 785.  
 Diisohexonsäure 785.  
 Diisonitrosoanethol 1195; Anhydrid 1195; Peroxyd 1194.  
 Diisonitrosobromisosafröl 1219.  
 Diisonitrosobromanethol 1196; Anhydrid 1196; Peroxyd 1196.  
 Diisonitrosobromisosafröl, Darstellung, Acetylverbindung, Anhydrid 1219.  
 Diisonitrosonitrososafröl 1219.  
 Diisonitrosoisosafrölhyperoxyd, Oxydation 1218.  
 Diisopropyl, Nitrierung 640.  
 Diisopropylbenzol 1028.  
 Diisopropylsuccinilobernsteinester 1021.  
 Dijodaceton 829; symmetrisches 741.  
 Dijodacetoneitril 1005.  
 Dijodäthylchinin 1620.  
 Dijodacetylen 625; Herstellung 634.  
 Dijodchinon 1508.  
 Dijodessigsäure 751.  
 Dijodfumarsäurediäthylester 700.  
 Dijodfumarsäurediamid 701.  
 Dijodfumarsäuredianilid 701.  
 Dijodfumarsäuredichlorid 700.  
 Dijodfumarsäuredimethylester 700.  
 Dijodfumarsäurediphenylester 700.  
 Dijodfumarsaures Silber 701.  
 Dijodmethyläther 666.  
 Dijodmesitylen 1055.  
 Dijodxylol, Constitution 1056; aus Jodm-xylol durch Schwefelsäure 1056.  
 Dijodxylolsulfamid 1057.  
 Dijodxylolsulfchlorid 1057.  
 Dijodxylolsulfonsäure 1057.  
 Dikaliumphosphat 350.  
 Dikaliumsalz der Harnsäure, Bildungswärme 967.  
 Dikaliumsalz der Hydrilsäure, Bildungswärme 967.  
 Diketohexamethylen 1349; Krystallform 845.  
 Diketohydrinden 1474, 1477; Umlagerung von Phtalidderivaten in Abkömmlinge desselben 1476, 1477.  
 Diketohydrindencarbonsäure 1477.  
 Diketohydrindendiphenylhydrazon 1475.  
 Diketomethylpentachlorhexen 841.  
 Diketone 1469, 1470, 1495; Bildung cyclischer Verbindungen 1473; Condensationsproducte mit Harnstoff; Guanidin und Thioharnstoff 970, Reduction 1469; symmetrische aromatische 1485.  
 Diketopentene, gechlorte, Imidoderivate 846.  
 Dikethiazolidin 975.  
 Dimekonindimethylketon 1404.  
 Dimesitoylmethan 1487.  
 Dimethoxychinon, symmetrisches 1503.  
 Dimethoxydichlorchinondimethylhemiacetal 1506.  
 Dimethoxyhydrochinon 1228; Condensation mit Acetessigester 1228.  
 Dimethoxyphenylpiazin 1882.  
 Dimethoxyphenylpiazincarbonsäure 1884.  
 Dimethoxyphenylpiazincarbonsäureamid 1884.  
 Dimethoxylphtalazon 1939.  
 Dimethoxystilben 1434, 1435; aus Dianisyltrichloräthan 1077.  
 Dimethylacetodinaphtol 1223.  
 Dimethylacetylbenzimidazol 1705.  
 Dimethylacetylfurfurancarbonsäure 1681.  
 Dimethylacetylpyrrol 835, 1681.  
 Dimethyläthylcarbinol, thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32.

- Dimethyläthylphenyldithiobiuret 1119.  
 Dimethyläthylphenylpseudodithiobiurete 1119.  
 Dimethyläthylphenylmethan 651.  
 Dimethyläthylpiperazin 1873.  
 Dimethyläthylpyrazin 1872.  
 Dimethyläthylthioharnstoff 1119.  
 Dimethylallen, Einwirkung von Mineralsäuren 623.  
 Dimethylalloxamylamiditolylamin 1161.  
 Dimethylamarsäure 1493.  
 Dimethylamidoacetyrocatechin 1448.  
 Dimethylamidoazocäure 1277, 1278; Acetylerster 1067.  
 Dimethylamidosalicylsäure 1279.  
 Dimethylamin, Dimorphismus des Chlorplatinats 915.  
 Dimethylaminbromhydrat 920.  
 Dimethylaminchlorjod 1744.  
 Dimethylanilidoacetobrenzcatechin 1212, 1448.  
 Dimethylanilidoacetyropyrogallol 1448.  
 Dimethylanilin, Einwirkung von nascerendem Brom 1099; Quecksilberderivate 1969; Wärmetönung beim Mischen mit Fettsäuren 1093.  
 Dimethylanilinsulfosäure, Farbstoffe aus derselben 1936.  
 Dimethylbenzimidazol, Phtalon derselben 1708.  
 Dimethylbenzimidazolyglycinäthyläther 1704.  
 Dimethylbenzoesäure 1487.  
 Dimethylbenzonitril, Verseifung mit Schwefelsäure 996.  
 Dimethylbenzylbenzimidazol 1704.  
 Dimethylbernsteinsäure 744; Anhydridbildung 747; symmetrische 743.  
 Dimethylchinolin 1778.  
 Dimethylchloranin 914.  
 Dimethylchlorbenzimidazol 1705.  
 Dimethylcinchonin 1630.  
 Dimethylcinchoninbenzylchlorid 1631.  
 Dimethylcinchoninjodäthylat 1631.  
 Dimethylcinchoninmethylijodid 1630.  
 Dimethylcitrasäure, Umwandlung in Dimethylmesasäure 896.  
 Dimethylcumalinsäure 772.  
 Dimethylcyanamid 914.  
 Dimethyldiacetoxynonan 858.  
 Dimethyldiacetylpyrrol 837.  
 Dimethyldiacetylpyrrol 837, 1681.  
 Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret 1119.  
 Dimethyldiamidodiphenylmethan, symmetrisches, Darstellung eines gelben Farbstoffes der Auramingruppe aus demselben 1239.  
 Dimethyldiamidoditolylmethan, symmetrisches, Darstellung eines gelben basischen Farbstoffes der Auramingruppe 1238.  
 Dimethyldichlorbenzimidazol 1705.  
 Dimethyldicinnamylpyrrol 1682.  
 Dimethyldihydrobenzylamincarbon-säure 1636.  
 Dimethyldihydroxynonan 657.  
 Dimethyldiketohydrinden 1477.  
 Dimethyldiphenyläthan 1034.  
 Dimethyldipiperidyl 1765.  
 Dimethyldipropylphenyldithiobiuret 1119.  
 Dimethyldipyridyl 1764.  
 Dimethylenhydrazin 815.  
 Dimethylmethylenhydrazin 1938.  
 Dimethylenoxydiphenyloxyd, ein Polymeres desselben 667.  
 Dimethyllessigsäure 656.  
 Dimethylformamid 958.  
 Dimethylfurfuran, Zersetzungsproduct des Rohrzuckers 877.  
 Dimethylfurfurancarbonsäure 773.  
 Dimethylharnstoff, Bildungswärme 966; Umwandlungswärme 967.  
 Dimethyleptadien 1529.  
 Dimethylhomophthalalsäureimid 1441.  
 Dimethylhypoxanthin 992; Constitution 993.  
 Dimethylisopropylbutylenoxyd 1545.  
 Dimethylisopropylnitromethan 640.  
 Dimethylisoxazocarbonsäureäther 1496.  
 Dimethylketohexaphen, Bildung des Ketons aus Dimethylpimelinsäure 833.  
 Dimethylkoxytetrahydrooxynaphtylpro-pionsäure 1369.  
 Dimethylparabansäure, Bildungswärme 964.  
 Dimethylparacotin 1582.  
 Dimethylphenanthrolin 1796.  
 Dimethylphenomauvein 1597.  
 Dimethylphenylpyrazolon 1700.  
 Dimethylphenylthioharnstoff 1118.  
 Dimethylphtalid 1354.  
 Dimethylphtalidcarbonsäure 1370.  
 Dimethylpimelinsäure, Bildung des Ketons Dimethylketohexaphen aus derselben 833.  
 Dimethylpiperazin 1872; krystallographische Untersuchung 924.  
 Dimethylpropionylthetin 806.  
 Dimethylpropionylthetinsanhydrid 806.  
 Dimethylpropionylthetinbromid 806.

- Dimethylpropionylthetinplatinchlorid 806.  
 Dimethylpyrazin 954; Aurosatz desselben 1875; Darstellung 1871.  
 Dimethylpyrazinplatinchlorid, Krystallform 925.  
 Dimethylpyrazincarbonsäure 1874.  
 Dimethylpyrimidin 1866.  
 Dimethylpyrogallolpikrat 1177.  
 Dimethylpyron, Behandlung mit Baryumhydrat 1223.  
 Dimethylstilben aus p-Ditolyltrichloräthan 1074.  
 Dimethyltetrahydrochinolin 1779.  
 Dimethyltetrahydronaphtylalkin 1038.  
 Dimethylthiocarbaminchlorid 1119.  
 Dimethylthiuret 1117.  
 Dimethyltrichlorbenzimidazol 1706.  
 Dimethyltrimethylenchlorid (2-Methyl-2,4-dichlorbutan) 624.  
 Dimethyltrimethylenphenyldiamin 1690.  
 Dimethylxanthin 987.  
 Dinaphthostilben 1075.  
 Dinaphthostilbenbromid 1076.  
 Dinaphthoxanthien 1224.  
 Dinaphthoxanthon 1463.  
 Dinaphthosalicylresorcin 1463.  
 Dinaphthyläthan 1076.  
 Dinaphthylamidoorthophosphorsäure 1127.  
 Dinaphthylcarbonsäure-Picensäure 1045.  
 Dinaphthyläthylen-Picen 1045.  
 Dinaphthylenoxydtrichloräthan 1077.  
 Dinaphthylphenyldiamin 1157, 1814.  
 Dinaphthylsulfid 1203.  
 Dinaphthyltrichloräthan 1075.  
 Dinatriumammonium. Hydroxyd 438.  
 Dinatriumplatiosulfolplatinat 597.  
 Dinatriumweinsäureester 792.  
 Dinitranilidosalicylsäure 1325.  
 Dinitroalkylsäuren 643.  
 Dinitroanthrachinon, Darstellung blauer beizenfärbender Farbstoffe 1522.  
 Dinitrobenzol, Darstellung 1080.  
 Dinitrobenzyläthylamin 1134.  
 Dinitrobenzoylnitrohydrochinon 1214.  
 Dinitrobenzocatechin, Ueberführung in Nitranilsäure 1213.  
 Dinitrobronnaphthosalolphenylamin 1319.  
 Dinitrobromsalicylsäure -  $\beta$ -Naphtylätherphenylamin 1318.  
 Dinitrocantharidazon 1579.  
 Dinitrocellulose 888.  
 Dinitrochlorotolylsäure 1295; Krystallographie des Baryumsalzes 1297.  
 Dinitrocitraconfluorescein 1376.  
 Dinitrodiazobenzolimid 1922.  
 Dinitrodibenzyl 1083.  
 Dinitrodibenzylallylamin 1134.  
 Dinitrodibenzylisobutylamin 1134.  
 Dinitrodibenzylpropylamin 1134.  
 Dinitrodibenzyltoluidin 1135.  
 Dinitrodibromnaphtol 1319.  
 Dinitrodibromsalicylsäure 1318.  
 Dinitrodibromsalicylsäure-Naphtyläther 1818.  
 Dinitrodihydrophenazin 1894.  
 Dinitrodinaphthylxyd 1200.  
 Dinitrodioxychinolin 1662.  
 Dinitrodioxyphenyltrichloräthan, Darstellung, Eigenschaften, Salze, Diacetylderivat 1076.  
 Dinitrodiphensäure 1025.  
 Dinitrodiphenyläthylendiamin 1100.  
 Dinitrodiphenylmethan und seine Homologen, Darstellung 1085.  
 Dinitroditolyl 1840.  
 Dinitroditolylmethane 1085.  
 Dinitrofluoropseudocumol 1059.  
 Dinitrohexahydronicotin 1771.  
 Dinitroisochinolin 1833.  
 Dinitroisobutylphenol 1190.  
 Dinitroiodomesitylen 1055.  
 Dinitrokörper, Reduction in alkalischer Lösung 1133.  
 Dinitromethan 641.  
 Dinitromethan-Bisazobenzol 643.  
 Dinitromethoxychinolin 1799.  
 Dinitromethylsäure 643.  
 Dinitronaphtol 1144.  
 Dinitronaphtolcarbonsäure 1344.  
 Dinitronaphthosalol 1318, 1319.  
 Dinitronaphthylamin, Darstellung aus den Acetyl- und Valerylderivaten 1143.  
 Dinitrononan aus Eruksäure 708.  
 Dinitrooxaniliddisulfosäure 1096.  
 Dinitrooxyazobenzol 1909.  
 Dinitrooxychinon 1213.  
 Dinitroparacotoin 1582.  
 Dinitrophenolphthalein 1382.  
 Dinitrophenolsulfosäure 1176.  
 Dinitrophenyldiketohydrinden 1479.  
 Dinitrophenylmethoxybiazolon 1722.  
 Dinitroresorcinbenzein 1387.  
 Dinitrosalicylnitril 1717.  
 Dinitrosalicylsäure 1717.  
 Dinitrosalicylsäurenaphthyläther 1317.  
 Dinitrosalicylsäurenitril 1721.  
 Dinitrosoacetondicarbonester, Superoxyd 739.  
 Dinitrosoanilidobernsteinsäure 1123.  
 Dinitrosooctohydronicotin 1773.  
 Dinitrosostilben 1083.



- Dinitrosostilbendisulfosäure 1084.  
 Dinitrostilbendisulfosäure 1084.  
 Dinitroterephthalsäuren, Darstellung 1355.  
 Dinitrotoluol 1097.  
 Dinitrotoluolsulfosäure 1791.  
 Dinitrotribenzylamin 1134.  
 Dinitrovaleronaphtalid 1144; Hydrolyse 1144.  
 Dinitroverbindungen, partielle Reduktion 1095.  
 Diopianhydrazonsäureanhydrid 1939.  
 Dioxyalizarinblau 1811.  
 Dioxyanthrachinonformamid 1517.  
 Dioxybehensäure 743; aus Behenol-säure 711; aus Isoerukasäure 706.  
 Dioxybehensäure aus Behenolsäure 710.  
 Dioxybrassidinsäureäthylester 711.  
 Dioxydiketotetrahydronaphtalin, die aus demselben entstehenden Azine und Eurhodole 1894.  
 Dioxydinaphtylmethan 1224.  
 Dioxydinicotinsäureäthyläther 1743.  
 Dioxyisobutyltrimethylammoniumbase 921.  
 Dioxymethylhydrochinon, Condensationproduct mit Acetessigäther 1406.  
 Dioxynaphtalincarbonsäure 1341, 1344.  
 Dioxynaphtalindisulfosäure 1222; Darstellung aus der  $\alpha, \alpha$ -Amidonaphtol- $\beta, \beta$ -disulfosäure 1222.  
 Dioxynaphtalinsulfosäure 1221.  
 Dioxynaphtoësäuren 1341, 1342; zwei isomere, Darstellung aus der  $\beta$ -Oxy-naphtoësäure vom Schmelzp. 216° 1359.  
 Dioxynaphtoëulfosäure 1342; Salze 1359.  
 Dioxyphenylcumarin 1398.  
 Dioxyphenyltrichloräthan 1076.  
 Dioxyphthalsäure 1408.  
 Dioxypyridindicarbonsäure-Aethyläther 1743.  
 Dioxystearinsäure 748.  
 Dioxystilben 1077, 1433; aus Di-p-oxyphenyltrichloräthan 1076; Dibenzoyl-derivat desselben 1435.  
 Dioxystyrol aus Maté 2026.  
 Dioxysulfobenzid 1210.  
 Dioxytetrahydronaphtyläthylendiamin 1039.  
 Dioxytetrahydronaphtylamin 1039.  
 Dioxythiobenzole 1210; Bestimmung der chemischen Constitution 1210.  
 Dioxyweinsäure, Osazon 947.  
 Dioxyzimmtsäure aus Maté 2026.  
 Dipenten 1191.  
 Dipentenhydrochlorid, Entstehung von Kohlenwasserstoffen 1557.  
 Diphenacylbenzylamin 1884.  
 Diphenacylbenzylaminsalze 1887.  
 Diphenacylbenzylammoniumbromid, Einwirkung von Ammoniak 1887.  
 Diphenetylguanidin 1181.  
 Diphenacylessigsäure 825.  
 Diphenyl 1048; Einwirkung von Diazobenzolchlorid 1049; Magnesiumverbindungen 1968.  
 Diphenylacetanilid 1299.  
 Diphenylacetetrahydrotriazin 1731.  
 Diphenylacetophenylhydrazid 1299.  
 Diphenylacetetrahydrotriazin 1955.  
 Diphenyläthylamin, symmetrisches 1963.  
 Diphenyläthylharnstoff 1963.  
 Diphenyläthylloxamid 1963.  
 Diphenyläthylloxazol 1722.  
 Diphenyläthylthioharnstoff 1108.  
 Diphenylamidokyanidin 1903.  
 Diphenylamidophosphorsäure 1174, 1966.  
 Diphenylamin 1098; Einwirkung von nascirendem Brom 1099.  
 Diphenylanilidokyanidin 1903.  
 Diphenylauramin 1164.  
 Diphenylbenzol 1049.  
 Diphenylbenzylidihydropiazin 1885.  
 Diphenylbenzylpiazin 1885.  
 Diphenylcamphersäureamid, symmetrisches 764.  
 Diphenylcarbinamin 908.  
 Diphenylchlorkyanidin 1903.  
 Diphenyldiacipiazin 1875.  
 Diphenyldiamidodiphenylmethan, Umwandlung in Triphenyl-p-rosanilin 1250.  
 Diphenyldiamidodiphenylmethansulfosäure 1254.  
 Diphenyldibenzylpiazin 1885.  
 Diphenyldichloräthylen 1032.  
 Diphenyldichloridibromäthan 1032.  
 Diphenyldihydronaphtochinoxalin 1893.  
 Diphenyldihydropyridazon 1335.  
 Diphenyldihydrotetrazin 1904.  
 Diphenyldihydrotoluchinoxalin 1893.  
 Diphenylendisulfid 1913.  
 Diphenylenimidoketon 1817.  
 Diphenylennitrosoimidoketon 1818.  
 Diphenylessigsäure 1299.  
 Diphenylessigsäureamid 1299.  
 Diphenylformamidylphenylhydrazin 1947.  
 Diphenylfurfuran 1444.  
 Diphenylhydrazon-, stereoisomere 1959.  
 Diphenylhydroxykyanidin 1903.

- Diphenylindole 1737, 1739; Darstellung 1736.  
 Diphenylmaleinbromanil 1361.  
 Diphenylmaleinsäureanhydrid, Derivate 1361.  
 Diphenylmethyloxazol 1722.  
 Diphenylmethyloxybiazoloncarbamid, symmetrisches 1723.  
 Diphenylmethyloxybiazolonthiocarbamid, symmetrisches 1723.  
 Diphenylmethylpiazin 1876.  
 Diphenylmethylpyrazolon 1895.  
 Diphenylnaphtindol 1738, 1739.  
 Diphenylnitrosamin, Einwirkung auf Hydrazinhydrat 1938.  
 Diphenylosotriazolidindicarbonsäure 1123.  
 Diphenyloxamid, unsymmetrisches 977.  
 Diphenyloxamsäure 977.  
 Diphenyloxazol 1722.  
 Diphenyloxybiuret 918.  
 Diphenylphenylhydrazokyanidin 1903.  
 Diphenylphthalid, Condensation mit Phenylhydrazin 1946.  
 Diphenylpiazin 1881, 1885, 1887, 1888.  
 Diphenylpiazincarbonsäure 1883.  
 Diphenylpiazincarbonsäureamid 1882.  
 Diphenylpiazincarbonsäureester 1883.  
 Diphenylpyrazol 1687.  
 Diphenylpyrazole, Constitution 1690.  
 Diphenylpyrazolon, Constitution des aus Zimmtsäure und Phenylhydrazin entstehenden 1695.  
 Diphenylselenid, Entstehung aus Diphenylsulfon 1202.  
 Diphenylselenidchlorid 1203.  
 Diphenylsulfid, Entstehung aus Diphenylsulfon 1202.  
 Diphenylsulfon, Umwandlung in Diphenylsulfid und Diphenylselenid 1202.  
 Diphenylsulfonäthyläther 1199; Entstehung 1198.  
 Diphenylsulfonhexahydronicotin 1771.  
 Diphenylsulfoxylylendiamin 1839.  
 Diphenyltetracarbonsäure 1400.  
 Diphenyltetrachloräthan 1032.  
 Diphenyltetraketoxim 1499.  
 Diphenyltetrazin 1905.  
 Diphenyltoluchinoxalin 1739, 1893.  
 Diphenyltoluindole 1738, 1739.  
 Diphenyltrichloräthan, Abkömmlinge desselben, und ihre Umwandlung in Stilbene 1073.  
 Diphosphorpentasulfid 367.  
 Diphtaldehydhydrazonsäure 1940.  
 Diphtalimidopropylmalonsäureäthylester 1824.  
 Diphtalsäure 1400.  
 Dipropionanilid 1261.  
 Dipropionitril, Einwirkung auf salzsaures Hydroxylamin 1010; Einwirkung von Benzoylchlorid 1008.  
 Dipropionylidcyanid 1010.  
 Dipropyläther, Darstellung mittelst aromatischer Sulfosäuren 673.  
 Dipropyläthylenäther 665.  
 Dipropyläthylthioharnstoff 1119.  
 Dipropylamidoessigsäure (Dipropylaminoäthansäure) 932.  
 Dipropylaminoäthansäure 932.  
 Dipropylcarbinamin = 4-Aminoheptan 907.  
 Dipropylcarbodiimid 1001.  
 Dipropylchloramin 1097.  
 Dipropylcyanamid 1001, 1097.  
 Dipropylharnstoff, asymmetrischer 968; symmetrischer 968.  
 Dipropylphenylthioharnstoff 1118.  
 Dipropylsuccinilobersteinsäureester 1021.  
 Dipropylsulfoharnstoff, symmetrischer 968.  
 Dipropylthiocarbaminchlorid 1119.  
 Dipropyltoluidinsulfosäure 1132.  
 Dipseudocumyläthan 1075.  
 Dipseudocumylchloräthylen 1075.  
 Dipseudocumylchloräthylendisulfonsäure 1075.  
 Dipseudocumylketondisulfosäure 1075.  
 Dipyridyl 1765.  
 Dipyridyle, methylierte 1764.  
 Dipyridyldicarbonsäure 1765.  
 Diresorcin, Einwirkung von Schwefelsäure 1229.  
 Disalicylaldehyd, Krystallform 1427.  
 Disalicylhydrochinon 1463.  
 Disalicylresorcin 1468.  
 Disantonige Säure 1369.  
 Dischweifigsäurediphenylgalleinäther 1518.  
 Dissociation 209; nichtelektrolytische 51, 52; in gemischten Lösungsmitteln 185; von Salzen, Bestimmung mittelst Löslichkeitsversuche 219.  
 Dissociationsspannung als Kriterium der Individualität chemischer Verbindungen 213.  
 Dissociationswärme einiger Säuren 125; in der elektrochemischen Theorie 126.  
 Distyrylamin 1142.  
 Disulfidverbindungen, basische, Darstellung aus Alkyldithiobiureten 1117.

- Disulfobenzoësäure, Abkömmlinge derselben 1285.  
 Disulfonpiperazide, aromatische 1090.  
 Disulfoxyfettsäuren 722.  
 Ditertiärbutyläthylenglycol 650.  
 Ditetrazol 1002.  
 Dithienylderivate, Bildung aus Thiophen durch Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid 1678.  
 Dithiobiurete 1119; pentasubstituierte 1118.  
 Dithiochinazolin 1846.  
 Dithiodiacetylaceton 836.  
 Dithiooxanilid 1121.  
 Dithiosalicylsäuren, chlor- bzw. bromhaltige, Darstellung 1326.  
 Dithiourimido-Acetylaceton 971.  
 Ditolilsuccin 1124.  
 Ditoluidoorthophosphorsäure 1125.  
 Ditolidiophosphorsäure 1126.  
 Ditoluylendisulfid 1914.  
 Ditoluylmethan 1487.  
 Ditolyllamin 1098.  
 Ditolylbenzoësäure 1875.  
 Ditolylcampfersäureamid 764.  
 Ditolyldiacipiazin 1875.  
 Ditolylenazon 1840.  
 Ditolylsulfon 1024.  
 Ditolylsulfonäthyläther 1199; Entstehung 1198.  
 Ditolyltetraacipiazin 1875.  
 Ditolylthioharnstoff, Fixirmittel 143.  
 Ditolyltolylendiamin 1513.  
 Ditolyltriamidotoluol 1509, 1511.  
 Ditolyltrichloräthan 1074.  
 Diurimido-Acetylaceton 971.  
 Divinylbenzidin 1139.  
 Dixanthon 1463, 1464.  
 Dixyloylmethan 1487.  
 Dixylyldichloräthylen 1074.  
 Dixylylendisulfid 1915.  
 Dixylyltrichloräthan 1074.  
 Doppelsalze 410.  
 Doppelfluoride 409.  
 Doppelhaloide und Peroxyde 409. Doppelsalze, Beziehungen zwischen ihrer Zusammensetzung und Temperatur ihrer Lösung 118; in Lösungen 105; und ihre Componenten, graphische Ableitungen aus den Lösungsisothermen 211.  
 Doppelsalzsyste, Zahl der gesättigten Lösungen 209.  
 Drehungsvermögen der Flüssigkeiten, Aenderung mit der Temperatur 771; der Glieder homologer Reihen 44; Einfluß organischer Lösungsmittel 64; Superposition mehrerer in demselben Molekül enthaltener asymmetrischer Kohlenstoffatome in Bezug auf dasselbe 45.  
 Drosera Whittakeri, färbende Bestandtheile 1587.  
 Druckdestillat des Fischthrans, Nachweis von Paraffin und von Schmieröl in demselben 616; des Thrans 617.  
 Düngemittel, Analyse 2074; stickstoffhaltige 2207.  
 Dulcin, ein neuer Süßstoff 1180.  
 Durol, Einwirkung von Sulfurylchlorid 1025.  
 Dynamomaschine für metallurgische Versuchslaboratorien 191.  
 Dypnon 1443; Einwirkung von Wärme 1465.  
 Ecgonin 1642.  
 Ecgonine, ihre Amide 1640.  
 Ecgoninäthylester 1643; Jodmethylat 1644.  
 Ecgoninamide 1640, 1641.  
 Ecgoninamidjodmethylat 1640, 1641.  
 Ecgoninmethylester 1641; Jodmethylate 1644.  
 Ecgoninnitril 1641.  
 Eczemin 1651.  
 Edelmetalle, organische Derivate der 1015.  
 Edelmetallverluste während des Abtreibens 2147.  
 Eichengerbstoffe, Darstellung 1598.  
 Eidotter, Nachweis in Backwaaren 2261.  
 Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt, Vorlesungsversuch 277.  
 Einheiten, absolute, neues System 19.  
 Eis, Schmelzpunkt in Berührung mit Gasen 87.  
 Eisen 540; Bestimmung in Erzen 2116; chemische Untersuchung 2119; colorimetrische Bestimmung 2113; Einwirkung der Elektricität auf die Kohlung durch Cementation 542; elektrolytische Bestimmung 2133; Erkennung im Kupfersulfat des Handels 2136; Legirung 546; Legirungen mit Kupfer 545; Legirung mit Nickel 546; mikrochemischer Nachweis 2114; Reinigung 541; Sauerstoffverbindung beim Rosten 279; schnelle Probirmethoden 2105; Schwefelbestimmung 2063; Schwefelbestimmung nach der Schwefelwasserstoffmethode 2063; Spectrum 149; das Spectrum und

- das periodische Gesetz 547; Trennung von anderen Körpern nach dem Rothe'schen Verfahren 2115; Trennung von der Thonerde 2121; von Ovikak 383; maskirtes, Nachweis 2112; und Aluminium, ihre quantitative Bestimmung in Knochenkohle 2121; und Chrom, Legierungen 546; Kupfer, Antimon und Zink, maßanalytische Bestimmung 2139; Mangan und Calcium, Trennung durch die Acetat- und Brommethode 2119; und Stahl, Normen für die Analyse desselben 2098; und Stahl, schnelle Bestimmung von Phosphor 2077; und Thonerde, Abscheidung aus den damit verunreinigten Laugen 790.
- Eisenammoniumfluorid 409.
- Eisenanalyse, Normalmethode 2117.
- Eisenblasen für Laboratoriumsgebrauch 257.
- Eisenboracit 519.
- Eisenbromborat 519.
- Eisenchlorborat, der dem Boracit isomorph ist 518.
- Eisenchlorid, Einwirkung von Wasserdampf 548; Verhalten gegen flüssiges Ammoniak 412.
- Eisenerze, Bestimmung von Arsen und Phosphor 2091.
- Eisenfluorid, Leitfähigkeit und Gefrierpunkt 297.
- Eisenkohlenstofflegierungen, Einfluß von Aluminium auf den Kohlenstoff 544.
- Eisenlösungen, Wirkung von Platin 2116.
- Eisennickellegierungen 556.
- Eisennitrid 550.
- Eisenoxyd, Aufschließung von geglühtem 548; phosphorsaures 553; Verhalten bei hoher Temperatur 206; Verhalten im Boden und in den Gesteinen 2114; Wirkung auf Rohrzucker 872; und Aluminium, Bestimmung in Mineralphosphaten 2120; und Pyrit, Unterscheidung in der technischen Analyse von Mineralphosphaten 2082.
- Eisenoxydsalze, Fabrikation 552.
- Eisenoxydlösungen, Reduction 548.
- Eisenpentacarbonyl, Molekularrefraction 42; Structur 165.
- Eisenphosphate 353.
- Eisenreaction mit Ferrocyanalkium 2113.
- Eisenrhodanidreaction 550.
- Eisenrost, Ursache der Bildung 547.
- Eisensalmiakwürfel 119.
- Eisensalze, Bestimmung auf jodometrischem Wege 2117.
- Eisensilber 545.
- Eisensorten, analytische Bestimmung des darin enthaltenen Sauerstoffs 2058.
- Eisentitrierung, Zinnchlorürmethode 2115.
- Eisenvitriol, Untersuchungen über Elektrolyse zwischen Eisenelektroden 546, 552, 583.
- Eiserner Hut, Bildungsweise 406.
- Eiweiß, quantitative Bestimmung 2255; im Harn, Nachweis 2217, 2218.
- Eiweißkörper 2255; Verhalten gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure 1975; der Pflanzen, Constitution 2024.
- Eiweißproben 2216.
- Eiweißstudium 1977.
- Eitergehalt des Harns 2220.
- Elaïdinreaction 719, 2175.
- Elaïdinsäure 743; Structur 707.
- Elaïnopten 1562.
- Elastin 1989.
- Elastinpepton 1990.
- Elektricitätsquelle für chemische Laboren 268.
- Elektrischer Ofen 198, 200.
- Elektrischer Tiegel 199.
- Elektrochemische Untersuchungen 171.
- Elektrochemische Versuche 193.
- Elektrolyse 191; Anwendung in der quantitativen Analyse 2044, 2045; mit Quecksilberkathode 445; von Legierungen und Erzen 491.
- Elektrolyten, thermoelektrische Wirkung zwischen 167, 168; Verhalten in nichthomogenem Lösungsmittel 184.
- Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen 2133.
- Elektrolytische Dissociation, Beziehung zum optischen Drehungsvermögen 63.
- Elektrolytische Fällung des Kupfers bei Invertzuckerbestimmungen 2223.
- Elektrolytisches Laboratorium zu Stolberg-Westfalen 191.
- Elektrolytische Metalltrennungen, Bedeutung der elektromotorischen Kraft für dieselben 176.
- Elektrolytische Reductionsprocesse 1079.
- Elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren 743.
- Elektrolytische Trennung der Metalle der zweiten Gruppe 2137.

- Elektrolytische Trennungen 2093.  
 Elektromagnetische Drehung einiger Säuren und Salze in verschiedenen Lösungsmitteln 66; in Flüssigkeiten und Salzlösungen 66.  
 Elektrometrische Analyse 173.  
 Elektromotorische Kräfte 166.  
 Elektrosynthesen, organische 193.  
 Elementaranalyse, Fehlerquelle 2149.  
 Emetin 1647; Bestimmung 2249; Bestimmung in *Radix Ipecacuanhae* 2251, 2252.  
 Emission erhitzter Gase 147.  
 Endothermische Reactionen und mechanischer Druck 209.  
 Entfärbung von Holzextracten und Säften verschiedener Provenienz 1095.  
 Entwickler, saure, für Bromsilbergelatine 142; System 141.  
 Entwicklung, physikalische 140.  
 Entzündung, freiwillige, von öligen Lumpen 232.  
 Entzündungspunkt des Knallgases 220.  
 Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische 230; explosiver Gasgemische 231.  
 Eosin, Lichtempfindlichkeit 136; zum Färben von Tomaten 2263.  
 Epichlorhydrin, Wirkung von Natrium 674.  
 Episarkin 994.  
 Erbinerde 505.  
 Erdäpfel, alkoholische Gährung 2006.  
 Erdalkalien 2110.  
 Erdalkalichlorate, Darstellung 450.  
 Erdalkalifluoride 460.  
 Erdalkalimetalle, Apparate zur elektrolytischen Darstellung 437; elektrolytische Darstellung 444, 445.  
 Erdmetalle, seltene, Darstellung von wasserfreien Chloriden 504.  
 Erdnußöl, Nachweis im Olivenöl 2172.  
 Erdöl, Bildung 616.  
 Erdölbildung 618.  
 Erdölindustrie, Fortschritte 620.  
 Erden, seltene, annähernde Bestimmung des Aequivalents durch Titration 503; Einwirkung von Kohle auf Salzlösungen 505; Elektrolyse von Lösungen 504.  
 Erstarrungspunkt der Fette und Fettsäuren, Apparat zur Bestimmung desselben 2174.  
 Eruksäure 743; aus Brassidinsäure 706; Einwirkung von saurem Natriumsulfit und schwefliger Säure 742; Oxydation und Derivate 708; Oxydation und Constitution 708; Structur 707.  
 Erythrit, Darstellung aus Butandien 660; Synthese 660; isomerer, Synthese 661; racemischer 663.  
 Erythroextrin, durch Abbau der Stärke bei Diastasewirkung 891.  
 Erythrosin, Lichtempfindlichkeit 136.  
 Erze, complexe, schwefelhaltige, Behandlung 477.  
 Eserin, eine neue Reaction desselben und ein grüner Farbstoff aus diesem Alkaloid 1648.  
 Essig 2169; Säurebestimmung 2170.  
 Essiggährung 2007; und Schnellessigfabrikation, physiologische Studien darüber 2007.  
 Essigsäure, Dichten der wässrigen Lösungen 62; Dichten verdünnter Lösungen 61; Leitfähigkeit verdünnter Lösungen der Amine in derselben 188; Molekulargewicht im flüssigen Zustande 38; Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Essigsäureamyläther, Darstellung aus Olefinen durch deren Chlorzinkverbindung 622.  
 Essigsäure-Aethyläther, Zers. beim Erhitzen 1286.  
 Essigsäurebutyläther, schmelzendes, Darstellung aus Olefinen durch Chlorzink 622.  
 Essigsäurecercylester in den Tagetseblüthen 717.  
 Essigsäureferrocycaliumreaction im Harn 2217.  
 Essigsäurehexyläther, Darstellung aus Olefinen durch Chlorzink 622.  
 Ester 664; einfache und gemischte Siedepunkte 34; Einwirkung von Alkoholen 722; niedrige, Dampfdrucke, Molekularvolumen und kritische Constanten 34; und Nitrile, Condensation mittelst Natriumäthylat 956.  
 Estragol 1194.  
 Estragonöl, seine Ueberführung in Anethol 1194.  
 Eucalyptol 1560; im Eucalyptusöl 2023; im Lavendelöl 1562.  
 Eucalyptus globulus, ätherisches Oel 1560.  
 Eucalyptusöl 2023.  
 Eugenol, Darstellung der p-Amidobenzoësäureester desselben 1280; Jodderivate 1221.  
 Eugenolessigsäure, Darstellung des Amids derselben 1221.

- Eugenolzimmtsäure 1310.  
 Eurhodol 1896; Bildung aus Dioxydiketotetrahydronaphthalin 1894; Methyläther desselben 1895.  
 Excrete, Verwendung des galvanischen Stromes zur Untersuchung derselben 2220.  
 Explosion von Gasgemischen 233.  
 Explosionstemperaturen von Gasgemischen 230.  
 Explosivstoffe 347.  
 Extractbestimmung in gehaltreichen Weinen 2162; im Wein 2161; im Weine, Apparate 2161.  
 Extractionsapparate 262, 263; von Soxhlet, Abänderung 262.  
 Färbevorgang 609.  
 Färbung von Krystallen anorganischer Körper mittelst organischer Farbstoffe 121.  
 Fäulniss, Einwirkung des Lichtes 1994.  
 Faktis 2244.  
 Farbe, Ursprung 163, 164, 165.  
 Farbholzextracte, Darstellung 1587.  
 Farblacke, Bildung 611.  
 Farbstoffe 2254; Bestimmung im Wein 2165; blaue und blaugüne 1138; lichtempfindliche 135; des Petroleums 619; neue 1250; neue, welche die Baumwolle ohne Beize färben 1936; Ueberblick 1237; unbekannter Constitution 1586.  
 Fehling'sche Lösung, Controlirung 2222; verbesserte 2222.  
 Fenchel 2026.  
 Fenchon und Campher, Beziehungen 1543.  
 Fenchonoxim, Umwandlung durch verdünnte Säuren 1550.  
 Fenchylaminreihe, Drehungsvermögen einiger ihrer Verbindungen 1547.  
 Ferment, lösliches, welches Trehalose in Glucose spaltet 2000.  
 Fermente, vegetabilische 1993.  
 Fermentwirkungen 1993.  
 Ferriacetatlösung, Verhalten gegen Schwefelsäure 682.  
 Ferrichlorbromid 549.  
 Ferricyanalsalze, Darstellung 999.  
 Ferrisalze, katalytische Wirkung 228.  
 Ferrisulfat, Darstellung 553; als Desinfectionsmittel 553.  
 Ferri-, Mangan-, Calcium- und Magnesiumphosphat, quantitative Trennung 2125.  
 Ferroaluminium, Bestimmung des Aluminiums in demselben 2112; reines und das spezifische Gewicht desselben 545.  
 Ferroammoniumchlorid 410.  
 Ferrobronze 545.  
 Ferrocyanide, Gewinnung aus Rhodaniden 998.  
 Ferrodiammoniumsulfat 332.  
 Ferrohexametaphosphat 364.  
 Ferrokalinmchlorid 410.  
 Ferrolithiumchlorid 410.  
 Ferrophenyldiazinsulfat 1943.  
 Ferrosilicium, Analyse 2104.  
 Ferrosiliciumanoden 191.  
 Ferrosulfat, Darstellung 552, 553.  
 Ferrosulfophosphat 368.  
 Fette 714, 2172; Analyse 2177; Apparat zur Bestimmung des Erstarrungspunktes 2174; consistente, Fabrikation 619; Untersuchung 2173; kalte Verseifung 718; Methoden der Prüfung 2172; Verseifung 718; Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure 2176; flüssige, Analyse 2174; und Oele 2181.  
 Fette und Oele 2181.  
 Fette Oele, Vertheilung bei der Keimung 714; Seifen- und Naphtaindustrie, Fortschritte 619.  
 Fettbestimmung in Mehlsorten und Broten 2280; in saurer und geronnener Milch 2195; nach der Thörnerschen Methode 2175.  
 Fettbestimmungsapparat, Soxhlet'scher, Druckballon für denselben 2173.  
 Fettconcrement als Harnstein 693.  
 Fettextractionen 2174.  
 Fettgehalt der Milch, Bestimmung nach Weifs 2196.  
 Fettsäuren, Dampftensionen 33; Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid 834; Geruch 680; im Lanolin 714; nicht flüchtige, Bestimmung 2174; sulfonirte 722; ungesättigte, freie, Fähigkeit, das Salpetrigsäureanhydrid zu binden 720; unlösliche, Bestimmung 2177.  
 Fibrine 1977.  
 Fibroin aus Seide 1991.  
 Fichtennadelöle 1560.  
 Filixwurzel, Bestandtheile 2027.  
 Filtrationsapparate 248, 249.  
 Filtrirtrichter 250.  
 Fisetol, Constitution 1449.  
 Fixiren 145.  
 Fixirmittel 143.

- Fixirung, photographische, im Baumwollendruck 1523.  
 Flammenfärbungen, langanhaltende 150.  
 Flammenspectra einiger Metalle 148.  
 Flammentemperaturen 124.  
 Flaschenbüretten 268.  
 Flavokobalt-Diaminkobaltnitrit 432.  
 Flavokobalt-Kabaltidnitrit 431.  
 Flavokobaltnitrat, Reactionen 428.  
 Flavokobaltsalze 429.  
 Flavopurpurin, Darstellung der  $\alpha$ -Chinolinderbindungen 1518.  
 Flechtensäure, neue krystallisierende 1599.  
 Fleischconserven, Untersuchung 2262.  
 Fleischextract, südamerikanisches 2262.  
 Fleischmann'sche Formel 2191.  
 Fleischmehl, Untersuchung 2082.  
 Fleischmilchsäure, Gewinnung durch Gährung inactiver Milchsäure 2011.  
 Fleischpepton 2262.  
 Fleischsäure 1985.  
 Flockung des Thones, Einfluß des Kalkes, der Salze und Säuren 241.  
 Flores calendulae 2026.  
 Flüssigkeiten, Molekulargewichte 37; Apparat zur ununterbrochenen Bestimmung des specifischen Gewichtes 270; System für Behandlung derselben mit Gasen 247.  
 Flüssigkeitsbad mit constanter Temperatur und Luftcirculation 259.  
 Fluoraluminium 525; eisenfreies 525.  
 Fluoran, Condensation mit Phenylhydrazin 1946.  
 Fluorbestimmungsmethode 2051.  
 Fluorbestimmung in brennbaren Gasen 2052; in Pflanzenaschen 2052; in Vegetabilien 2052.  
 Fluorbor, Verbindung mit Aceton 514.  
 Fluorcadmium 479.  
 Fluoresceïn, Derivate 1377; Dicarbinat 1377; Farbe und Structur 164.  
 Fluoresceïne 1375.  
 Fluoresceïnänilid, Darstellung, Eigenschaften, Methyläther 1381.  
 Fluorescenz, Ursprung 164.  
 Fluorchlorbrommethan 632.  
 Fluoride, Leitfähigkeit und Gefrierpunkt 297; Verhalten gegen das alkoholische Ferment 2004.  
 Fluorpseudocumidin 1059.  
 Fluorpseudocumulol, Verhalten gegen Schwefelsäure 1058.  
 Fluorpseudocumolsulfamid 1058.  
 Fluorpseudocumolsulfocchlorid 1058.  
 Fluorpseudocumolsulfonsäure 1058.  
 Fluorverbindungen, Anwendung in der Brennerei 2005.  
 Fluorzink 479.  
 Flusssäure, Geschwindigkeit der Esterbildung 225; technische, Zusammensetzung und Verunreinigung 2052; und Fluoride, Anwendung zur Reinigung und Conservirung der Hefe 2004.  
 Flussspath, Löslichkeit 102.  
 Formalazin 815.  
 Formaldehyd 814, 815; Bildung aus Kohlensäure durch Licht 395; Condensation mit Aminen 1250; Darstellung einer neuen Base durch Condensation mit Tolidin 1167; Einwirkung auf Benzolsulfonamid 1089; Einwirkung auf Nitrosodimethylanilin 1158; Untersuchung 2168.  
 Formaldehydbrenztraubensäurelacton. Synthese 729.  
 Formalin 814; Verwendung zur Conservirung von Bacterienculturen 1993.  
 Formazylphenylketon 1727, 1728.  
 Formylamidocampher 1538.  
 Formylamidodiphenylharnstoff 1724.  
 Formylamidophenylmethylcholin 1868.  
 Formylharnstoff, Bildungswärme 964, 966.  
 Formylhydrazin, Darstellung 1937.  
 Formxyld 1110.  
 Fowler'sche Lösung, volumetrische Methode zur Gehaltsbestimmung 2093.  
 Fraxetin, isomeres und verschiedene Derivate desselben 1228, 1407.  
 Fruchtsäfte, chemische Zusammensetzung 2028.  
 Fuchsin, Constitution 1243, 1245; salzsaures, spectrophotometrische Untersuchungen 160.  
 Fuchsinfarbstoffe, Constitution 1243.  
 Fulminate, Structurformel 1006.  
 Fumaränilid 1129.  
 Fumarin, Vorkommen in einer Papaveracee 1649.  
 Fumarsäure- und Aepfelsäure-Verbindungen mit den aromatischen Aminen 1128.  
 Fumar- und Maleinsäure, Ursachen der Isomerie 757.  
 Funkenspectren von Metallen, Verwendbarkeit zur Bestimmung der Wellenlänge in Ultraviolett 151.  
 Furalkohol und Derivate 1664.  
 Furanreihe 1664.  
 Furfuralkohol 1665; und Derivate 1664.

- Furfurallävulinsäuren, Uebergang zur  
 Cumarongruppe 1674.  
 Furfurol, Condensation mit Desoxy-  
 benzoïn 1495; Farbenreactionen der  
 Alkaloide mit demselben 1600; zur  
 Erkennung des Sesamöles in Oel-  
 mischungen 2185.  
 Furfurolhydrazon, gewichtsmäßige Be-  
 stimmung 2221.  
 Furfurylälthyläther 1635.  
 Furfurylamyläther 1665.  
 Furfurylisobutyläther 1665.  
 Furfuryl-, Isopropyl- und Isobutyläther  
 1665.  
 Furfuryllävulinsäure 1676.  
 Furfurylmethyläther 1665.  
 Furfurylnormalpropyläther 1665.  
 Furyldimethylpyrimidin 1866.  
 Gadoliniterde, Molekulargewicht 508.  
 Gadoliniterden, seltene, Untersuchung  
 510; Verhalten gegen Anilin und  
 gegen salzsaures Anilin 512; Ver-  
 halten gegen Kaliumchromat 511.  
 Gährungsprocess, industrielle, Chemie  
 und Bacteriologie derselben 2001.  
 Gährungsprocess und Selbstverbren-  
 nungsprocess im Sonnenlicht 2001.  
 Galactan in Kaffeebohnen 895.  
 Galactose, Zersetzung durch Kalkhydrat  
 788, 853.  
 Galbanum 1569.  
 Galbaresinotannol 1567.  
 Galgant 2026.  
 Gallacetobenzophenon 1458.  
 Gallacetophenonpikrat 1177.  
 Gallanilid, Darstellung und Eigen-  
 schaften 1391; Homologe desselben  
 1395; Metallverbindungen 1393; und  
 seine Triacetyl- und Tribenzoyl-  
 derivate, Bildung derselben 1391.  
 Gallenfarbstoffe, Nachweis im Harn  
 2215.  
 Gallium, Molekularrefraction 42.  
 Galliumspectrum 151.  
 Gallobromacetophenon 1459.  
 Gallochloracetophenon 1459.  
 Gallotolid, Darstellung 1395.  
 Gallocyanin, Darstellung eines basischen  
 Farbstoffes aus demselben 1597; Dar-  
 stellung blauer Farbstoffe aus dem-  
 selben 1597.  
 Gallusblau, Constitution 1394.  
 Gallussäure, Anilid derselben 1392; Be-  
 stimmung 2241; Oxydationsproducte  
 1389.  
 Gallussäuremethyläther, Derivate 1396.  
 Gallussaures Anilin 1391.  
 Gas, Apparat zur unmittelbaren An-  
 gabe von Gewicht und Volumen 270;  
 Dichte 9; Einfluß auf den elektrischen  
 Widerstand von Contacten 178.  
 Gasbrenner 254.  
 Gasentwicklungsapparat 246.  
 Gaserzeuger für Laboratorien 253.  
 Gasflamme von hoher Temperatur,  
 Apparat zur Gewinnung einer sol-  
 chen 253.  
 Gasgesetze der Lösungen, Abweichun-  
 gen 49.  
 Gasmoleküle, Energie der inneren Be-  
 wegung 21.  
 Gasreinigung 613.  
 Gasreinigungsmassen, Bestimmung des  
 Cyans 2207; regenerirte, Schwefel-  
 bestimmung 2062.  
 Gasvolumen, Ergänzung der Lunge-  
 schen Tabellen zur Reduction des-  
 selben für verschiedene Drucke 2050.  
 Gasvolumeter 2050.  
 Gasvolumetrische Bestimmung orga-  
 nischer Säuren und der Jodsäure  
 2150.  
 Gefrierdruck, Aenderungen 76; von  
 verdünnten Lösungen 77; sehr ver-  
 dünnter Salzlösungen 82, 83.  
 Gefrierpunktniedrigungen 81.  
 Geißospermin 1659, 1660.  
 Gelatinedynamit 887.  
 Gelatineexplosivstoffe 887.  
 Gelignit 887.  
 Gelseminin 1649, 1650.  
 Gelsemium sempervirens, seine Alka-  
 loide 1651; seine wirksamen Bestand-  
 theile 1649.  
 Gemische zweier Lösungsmittel, osmo-  
 tischer Druck 73.  
 Geranial 1531.  
 Geranial 1527; Bildung aus Linalol  
 1532; im Lavendelöl 1562.  
 Geraniolen 1529, 1530.  
 Geraniumsäure 1530; Nitril derselben  
 1528.  
 Geraniumsäurenitril 1530.  
 Geranylacetat 1524.  
 Geranylforniat 1524.  
 Gerberinden, Bedeutung der Bacterien  
 auf denselben 1598.  
 Gerbmaterialein, Extraction 1599.  
 Gerbmittel, Erzeugung durch Osmose  
 der Sulfitzellstofflaugen 890.  
 Gerbsäure, Bestimmung 2241.  
 Gerbstoffe 1598.  
 Gerste und Malz, wasserlösliche Kohlen-  
 hydrate 869.



- Gesättigte aliphatische Säuren mit zwei Atmosphären Sauerstoff 680; mit vier Atmosphären Sauerstoff 741.  
 Gesetz von Dulong und Petit 107; von Gladstone und Dale als optische Sonde 40.  
 Gewichtssatz, Aenderungen 272.  
 Gewürze, Untersuchung 2263; Zusammensetzung 2026.  
 Gifte in menschlichen Leichen 2041.  
 Glas, Auflösung durch Wasser 467; chemisches Verhalten 468.  
 Glasfabrikation, Anwendung von Sauerstoff 469.  
 Glauzin in Glaucium luteum 1649.  
 Gleichgewichte, cyclische 216; von Lösungen zweier oder dreier Bestandtheile mit festen Phasen 210.  
 Gleichgewichtszustände, chemische 216, 217; labile von Salzlösungen 215; von Salzlösungen mit festen Phasen 210.  
 Gliadin im Weizen 2024.  
 Glucinsäure, Bildung aus Glucose durch Einwirkung von Alkalien 857.  
 Glucoaraban im Kaffeenufabaum 852.  
 Glucodiamidobenzol 1158.  
 Glucosamin 867.  
 Glucose aus Birnenpektin 854; Constitution 1578; Einwirkung von Alkalien, Kalk und Baryt 857; Einwirkung von Basen 858; Fällung durch Baryt 856; im Kaffeenufabaum 852; in den Muskeln 898; Pentacetate derselben 867; synthetische Darstellung von Citronensäure durch Gährung derselben 793; Verbindung mit Amidoguanidin 850.  
 Glucoside 1570; der Alkohole 862.  
 Glucosoxim, Darstellungsmethode 858.  
 Glühofen für sehr hohe Temperaturen 256.  
 Glutaminsäure 949; Derivate 949; linksdrehende 950.  
 Glutaminsäurediamid 978.  
 Glutaminsäureimid 979.  
 Glutenin im Weizen 2024.  
 Glutimid, actives 950.  
 Glyceral, Bildung durch Elektrolyse von Glycerin 659.  
 Glycerin 2159; Bestimmung von Sulfiden, Hyposulfiten und Sulfiten in dem bei der Seifenfabrikation gewonnenen 2160; elektrolytische Oxydation 659, 820; im Weine 2162; Leitfähigkeit einiger Salze in demselben 191.  
 Glycerinaldehyd 820.  
 Glycerindiallyläther, Entstehung durch Einwirkung von Natrium auf Epichlorhydrin 675.  
 Glycerindiallylessigester 675.  
 Glycerinester der hydroxylirten Fettsäuren und der Sulfoxy- und Disulfoxyfettsäuren, Herstellung 721.  
 Glycerinsäure, active, normale Butyl-, Heptyl- und Octylester 42; Ester der activen 742; Salze der activen und inactiven 742.  
 Glycerylsäure, Drehungsvermögen ihrer Ester 45.  
 Glycogen 900; Analyse 2229; Bestimmung, nach S. Frankel 2229; Darstellung aus der Leber und den Muskeln erwachsener Thiere und Embryonen 897; Gewinnung aus der Leber 897; in Leber und Muskeln, Bestimmung 899; Vorkommen in Blut und Eiter 898.  
 Glycogenbildung nach Aufnahme verschiedener Zuckerarten 899.  
 Glycogengehalt des südamerikanischen Fleischextractes 896.  
 Glycolglucosid 864.  
 Glycolid von Heintz 722; und seine Homologen 722.  
 Glycolylharnstoff, Bildungswärme 964.  
 Glycolylhydrazin, Darstellung 1937.  
 Glykase 1996.  
 Glyoxal, Osazon desselben 1950.  
 Glyoxalinformel 1696.  
 Glyoxalphenylosazon 818.  
 Glyoxylsäure, Bildungswärme 741.  
 Gnoscopin 1659.  
 Gold 586, 2146; Auflösung in einer Lösung von Cyankalium 587; Doppelhalogenverbindungen 590; Einwirkung von Silicium 499; Extraction mittelst Cyankali 587; Gewinnung durch Cyankalium 587; palladiumhaltiges im Kaukasus 586; specifisches Gewicht in Goldsilberlegirungen 588; Verdampfung 203; Verflüchtigung 588, 2148; Spectrum 149.  
 Goldbromide 590.  
 Goldgewinnung aus Zinkerzen 496.  
 Goldkrystalle, quecksilberhaltige 588.  
 Goldpurpur, wasserlöslicher 589.  
 Gooch'scher Tiegel 251.  
 Granatal 1813.  
 Granatenin 1813.  
 Granatolin 1813.  
 Granatonin 1813.  
 Granatoninderivate 1813.  
 Granatwurzelrinde, Alkaloide derselben 1813.

- Granulobacter butylicum, das Ferment, welches die butylalkoholische Gährung hervorruft 2012.
- Graphit 388, 390; aufblähender, Darstellung einer Varietät 389; Bestimmung im Eisen 2099; in der blauen Erde vom Cap 383.
- Graphitit 388, 390.
- Graphochemisches Rechnen 282.
- Grenzkohlenwasserstoffe, nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf dieselben 638.
- Gruppe  $\text{CH}_2$ , Bindung in gewissen Aminderivaten 1094.
- Gruppe  $\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , Oxydationsproducte einiger diese Gruppe enthaltender Substanzen 1218.
- Guajacol 1209; Chloressigester desselben 1447; Darstellung der p-Amidobenzoësäureester desselben 1280; krystallisirtes 1209; Darstellung von Estern der Oelsäure oder Stearinsäure mit demselben 1209.
- Guajacolinpikrat 1177.
- Guanidin, Bildung aus Dicyandiamid 1000; Bildungswärme 966; Condensationsproducte mit  $\beta$ -Diketonen 970; Neutralisations-, Lösungs- und Bildungswärme 963.
- Guanidinderivate zweibasischer Säuren 929.
- Guanidinnitrat, Bildungswärme 967.
- Guanin, Bildungswärme 987; Trennung vom Hypoxanthin 2249; Verbreitung in den Organen 2033.
- Guaninbichromat 1983.
- Guaninsalze 1983.
- Guanylharnstoff, Bildung aus Dicyandiamid 1001.
- Gummi, arabischer, Darstellung der Schleimsäure durch Oxydation desselben 799; seine Geschichte 905; vegetabilischer 905.
- Gummiarten 879; lösliche 905.
- Gummose 2012.
- Gurjunbalsam, Nachweis im Copaivabalsam 2243.
- Gyps, künstlicher 284; Löslichkeit 100, 102.
- Gypslösungen, übersättigte 105.
- Hämatine aus dem Blute verschiedener Thiere, Verbindungen mit Eiweißstoffen aus dem Blute anderer Thiere 1981.
- Hämatin, reducirtes 1980; reducirtes, Einwirkung von Kohlenoxyd 1981; Zusammensetzung 1982.
- Hämatoporphyrin, Entdeckung im Harn 2216; Zusammensetzung 1982.
- Hämochromogen 1980; Einwirkung von Kohlenoxyd 1981.
- Hämocyanin 1586.
- Hahn für Vacuumexsiccatoren 244.
- Halbschwefelsilber, Verhalten von Silber 502.
- Halogenbernsteinsäure, optisch active 759.
- Halogene 297, 2051; Einfluss auf den optischen Werth der Doppelbindungen 41.
- Halogenketone, Einwirkung auf Thioharnstoff und auf Ammoniumthiocarbamat 1725.
- Halogensubstituirte organische Säuren, Elektrolyse 197.
- Haloidderivate 1046; der Kohlenwasserstoffe 625.
- Haloidsalze, Classification 298.
- Hanföl, Prüfung 2173.
- Harn 2208; im Trinkwasser 2060; im Trinkwasser, Ehrlich'sche Reaction 2060; Untersuchung auf Quecksilber 2146.
- Harnfarbstoffe, Lehre von denselben 1590.
- Harnrosa 1590.
- Harnsäure 983; Bestimmung 2214; Bestimmung mittelst Kupferhyposulfit 2215; Bildungswärme 967; Fällbarkeit 991; Lösungsbedingungen 2214; Lösungsbedingungen im Harn 987; Nachweis in den Organen 2215; Bildungswärme der Salze 986; Trennung von den Xanthinbasen 2249; Umwandlungswärme 967.
- Harnsäurebestimmung 2213.
- Harnsäuregruppe 983.
- Harnsecretion, chem. Vorgänge 2039.
- Harnsteine, seltene 693.
- Harnstoff, Bestimmung 2213; Condensationsproducte mit  $\beta$ -Diketonen 970; neue Darstellungsmethode 968; Neutralisations-, Lösungs- und Bildungswärme 963; saurer malonsaurer, Bildungswärme 984.
- Harnstoffacetat, Bildungswärme 967.
- Harnstoffamidoacetat, Bildungswärme 967.
- Harnstoffbestimmung nach Hüfner 2212.
- Harnstoffderivate der Säuren mit 1 und 2 Kohlenstoffatomen 963; Nomenclatur 961.

- Harnstoffe, substituierte, mit tertiären Alkoholradicalen, Darstellung 969.  
 Harnstoffglycolat, Bildungswärme 967.  
 Harnstoffnitrat, Bildungswärme 967.  
 Harnstoffoxalat, Bildungswärme 967.  
 Harnuntersuchung 2208.  
 Harnuntersuchungsmethoden 2211.  
 Harze, Bildung im Pflanzenkörper 1566; aus Kamala 1594.  
 Harzalkohole 1566.  
 Harzöle, Gewinnung von Sulfonsäuren und Sulfonen 812; und Mineralöle, Löslichkeit derselben und der Mischung beider in Aceton 2152.  
 Harzsubstanzen im Harn, Differentialdiagnose zwischen Eiweiß und diesen 2219.  
 Hausmannit 539.  
 Heber 252.  
 Hefe, Verwendung zur quantitativen Bestimmung gährfähiger Substanzen 2223.  
 Hefearten, wilde, in Brauereihefen und Jungbieren 2002.  
 Hefenbereitung ohne Gewinnung von Alkohol 2002.  
 Helianthenin, Kohlenhydrat des Erdapfels 903.  
 Heliochromoskop 139.  
 Hemiacetale, welche sich von substituierten Chloranilen ableiten 1506.  
 Hemiellastin 1990.  
 Hemimellithsäure 1340, 1360.  
 Heptabromheptan 626.  
 Heptachloracetophenoncarbonsäure 1457.  
 Heptachlorresorcin, Ketonsäuren 843.  
 Heptan, normales, Nitrierung 639.  
 Heptanaphten, Identität mit dem Kohlenwasserstoff  $C_7H_{14}$ , aus Perseil oder der Harzessenz 1018; aus Petroleum, Identität mit Hexahydro-  
 toluol 1018.  
 Hepten aus der Harzessenz 1018.  
 Heptolacton, Synthese und Constitution 787.  
 Heptylamin 640.  
 Heptylchlorid, Einwirkung von Aluminiumchlorid 632.  
 Heptylen 637.  
 Heptylester der activen Glycerinsäure, Dichte und Drehung 43.  
 Heptylglycerinsäureester 742.  
 Heptylharnstoff 970.  
 Heptylsäuren 691.  
 Herapathitreaction 50.  
 Heteroalbumose, Diffusion 1988.  
 Hexaäthylbenzol 1023.  
 Hexabromhexan 626.  
 Hexabromresorcincinnamylein 1388.  
 Hexachloracetophenoncarbonsäure 1457.  
 Hexachlorchinhydron 1507.  
 Hexachlordibromketohydrinden 1457.  
 Hexachlordiketohydrinden 1457.  
 Hexachlormethyläther 671.  
 Hexachloroxyptencarbonsäure 1455.  
 Hexachlorresorcin, Ketonsäuren 843; Zersetzung durch Chlorkalk 839.  
 Hexahydrobenzoëssäure 703, 704.  
 Hexahydrobenzol, Darstellung 1017; Verbrennungswärmen 1016.  
 Hexahydrocotin 1772.  
 Hexahydroisophtalsäuren 1346.  
 Hexahydrocotin 1771, 1773.  
 Hexahydrophthalsäuren, Bildungswärmen 1016.  
 Hexahydrophthalsäure, Krystallographie 1349.  
 Hexahydrosalicylsäure 1312.  
 Hexalridiumaminchlorid 413.  
 Hexajodbenzol 625.  
 Hexametaphosphorsäure Salze 361.  
 Hexamethyläthylendiaminbromid 920, 921.  
 Hexamethylamylendiaminbromid 920, 921.  
 Hexamethylindinitrodiphloglucin 1581.  
 Hexamethylen, Identität mit Hexahydrobenzol 1017.  
 Hexamethylenamin, Jodwismuthverbindungen 930.  
 Hexamethylenbromid 1175.  
 Hexamethylen-carbonsäure 703.  
 Hexamethylen-diamin als Fäulnisgift 1652.  
 Hexamethylenglycoldiphenyläther 1175.  
 Hexamethylenjodid 1175.  
 Hexamethylen-tetramin, Constitution 931.  
 Hexamethylpseudobutylendiaminbromid 920, 921.  
 Hexamethylstilben aus Dipseudocumyltrichloräthan 1074.  
 Hexamethylstilbenbromid 1075.  
 Hexamethyltriamidophenylacridin = Rubifuscin 1818.  
 Hexaminkobaltnitrat 432.  
 Hexaminkobaltnitrit, Leitfähigkeit 425.  
 Hexan, kritische Größen 25; normale Nitrierung 639; Verbrennungswärmen 1016; Verdampfungswärme 36.  
 Hexanitrocarbanilid 1121.  
 Hexanitrodinaphtyloxyd 1200.  
 Hexanitrodiphenyläthylendiamin 1101.  
 Hexanitroxanilid 1120.

- Hexaoxyanthrachinon 1519; Schwefelsäureäther 1519.  
 Hexaphenyläthan 1300.  
 Hexapropylbenzol 1023.  
 Hexepinsäure, Zersetzungsproduct des Rohrzuckers 877.  
 Hexylaldehyd im Eucalyptusöl 2023.  
 Hexylalkohol, tertiärer 655.  
 Hexylbenzol 1023.  
 Hexylen, Additionswärme von Brom 632; Verdampfungswärme 36.  
 Hexylphenylharnstoff 655.  
 Hexylphenylthioharnstoff 655.  
 Hexylsäure, Darstellung 689.  
 Himbeersyrup, Fälschung 2263.  
 Hippuraldehyd 818.  
 Hippuroflavin 1263; Verbindung mit Phenol 1264.  
 Hippursäure, Condensation mit Phtalsäureanhydrid und mit Benzaldehyd 1352.  
 Hippursäureester und Condensationsproducte derselben 1261.  
 Hippursäurephenylester, Condensation durch Phosphoroxychlorid 1261.  
 Hippurylphenylbutylen 1920.  
 Histon 2035.  
 Hochofenschlacken, Analyse 2105.  
 Holminerde 507.  
 Holz, Product der trocknen Destillation desselben 1664.  
 Holzessig, rectificirter 682.  
 Holzgummi, Inversion 868.  
 Holzölbestandtheile 830.  
 Homapocinchen 1625.  
 Homapocinchensäure 1627.  
 Homatropin 1748.  
 Homoacetopiperon 1582.  
 Homoasparagin 978.  
 Homoasparaginsäuren, Derivate 978.  
 Homobrenzcatechin 1210; Aether 1211; Einwirkung von Schwefelsäure 1211.  
 Homobrenzcatechinsulfosäure 1211.  
 Homochelidonin 1611.  
 Homocinchonin 1629.  
 Homoconiin, Darstellung 1754.  
 Homogentisinsäure 1350.  
 Homologe Verbindungen, Siedepunkte 34.  
 Homopolysalicylid 1322.  
 Homosalicylid 1323, 1330; ( $\beta$ -Kresotid) 1322, 1323.  
 Homosalicylide, Molekulargröße 1323.  
 Homosalicyldichloroform 627, 1322.  
 Homosalicylsäure, Destillation 1329.  
 Homotaurin 1288.  
 Homoterephtalsäure 1356.  
 Honig, Analyse 2224; Dialyse 2224; Hänle'sche Methode zur Untersuchung desselben 224.  
 Honigthau der Linde, Zusammensetzung 905.  
 Hopfenöl 1561.  
 Hühnereiweiß, bacteriologische und chemische Studien 1976.  
 Humussubstanzen 879; des Ackerbodens 906.  
 Hyänanchin 1580.  
 Hyalomucoid 2032.  
 Hydantoin, Bildungswärme 964, 966.  
 Hydantoinsäure, Bildungswärme 964, 966.  
 Hydracrylsäure, Nitril derselben 1007.  
 Hydrastin 1408, 1409.  
 Hydrastinbenzylhydroxyd 1410.  
 Hydrastinbenzyljodid 1409.  
 Hydrastinum bitartaricum crystallisatum 1411.  
 Hydrastlacton 1408.  
 Hydrastonsäure 1408.  
 Hydrastsäure 1408.  
 Hydrattheorie, Knicke 85.  
 Hydrazidophenylmethyloxybiazolonchlorhydrat 1723.  
 Hydrazin der Essigsäure und Hippursäure, der Acetursäure, der Phtalursäure, der Succinursäure, der Fumar-säure und der Anilidoessigsäure, Darstellung 1937; Doppelsalze 332; Einwirkung auf Imidoäther 1903; quantitative Bestimmung in Hydratinsalzen 2067.  
 Hydrazinbichlorhydrat 1938.  
 Hydrazindicarbonthiamid 1735.  
 Hydrazindicarbonthioallylamid 1735.  
 Hydrazindicarbonthiodiphenylamid 1735.  
 Hydrazine 1936; aromatische, Bromirung 1952; Einwirkung von Diazoverbindungen 1922; secundäre symmetrische 1937.  
 Hydrazinhydrat, Einwirkung von Acetessigäther, Benzoylessigäther, Acetobernsteinsäureäther und Diacetbernsteinsäureäther 1937; Einwirkung auf organische Halogenverbindungen 1938; Einwirkung von  $\gamma$ -Ketonsäureäther 1937; Verhalten gegen die Nitro-, Nitroso- und Isonitrosogruppe 1938.  
 Hydrazinchlorhydrat 1938.  
 Hydrazipyrazolencarbonsäure, Lactam derselben 1694.  
 Hydrazipyrazolencarbonylhydrazin 1694.

- Hydrazobenzol, Darstellung durch Elektrolyse 195, 1079.  
 Hydrazochlorcitrazinsäure 983.  
 Hydrazomethyltriazolchlorhydrat 1732.  
 Hydrazone, asymmetrische, Isomerie 1961, 1962; Oxydation derselben 1963, raumisomere 1962.  
 Hydrazotoluol, Darstellung durch Elektrolyse 195, 1079.  
 Hydrinden 1034; Synthese 1035.  
 Hydrindenäthylcarbinol 1036.  
 Hydrindenäthylketon 1036.  
 Hydrindencarbonsäuremethylester 1036.  
 Hydrindendichlorid 1035.  
 Hydrindenmethylcarbinol 1036.  
 Hydrindenmethylketon 1036.  
 Hydrindenoxybromid 1035.  
 Hydrindenphenylketon 1036.  
 Hydrindon, neue Synthese 1452; = Truxen 1044; und einige seiner Derivate 1453, 1454.  
 Hydrindonoxim, Umwandl. in Hydrocarbostyryl 1779.  
 Hydrirung geschlossener Ringe, Wärmetönung bei derselben 1015.  
 Hydrocamphen, flüssiges Isomeres derselben 1554.  
 Hydrocarbostyryl, Entstehung aus  $\alpha$ -Hydrindonoxim 1779.  
 Hydrocarveol, Oxydation 1543.  
 Hydrochinolinverbindungen, Synthese 1805.  
 Hydrochinon, Azoderivate desselben 1933; Chloressigester desselben 1447.  
 Hydrochinondisulfosäure, Bildung in alten Hydrochinonentwicklern 1214.  
 Hydrocoton 1582; Derivate 1581.  
 Hydrocyanrosanilin, Constitution 1243.  
 Hydrodigitosäure 1573.  
 Hydrodimethylnaphtol aus Oxyantogenensäure 1373.  
 Hydrogennatriumsulfoplatosäure 598.  
 Hydroindenoxiamin 1035.  
 Hydroisocarbstyryl 1828.  
 Hydroisochinolin 1830.  
 Hydroisophensäure 1363.  
 Hydrokaffeesäure, Schmelzpunkt 878.  
 Hydropyridinverbindungen, Synthese 1746.  
 Hydrolyse, Methode der Bestimmung 50.  
 Hydrostatische Wage 270.  
 Hydrotropin, Darstellung aus  $\alpha$ -Picolin 1747.  
 Hydroxanthalin 1659.  
 Hydroxyäthylphenylharnstoff 917.  
 Hydroxyanthrachinon aus Chaywurz 1593.  
 Hydroxylamin, Constitution der Amidoderivate desselben 1266; freies, Eigenschaften und Constitution 335; quantitative Fällungen in Gegenwart desselben 2125; salzsaures, Einwirkung auf Diacetonitril 1009; Verbindungen mit Metallcarbonaten 336; Verhalten der o-Benzoylbenzoesäure 1336; Zersetzung durch Aetznatron 337; und seine Homologen, Eigenschaften und Constitution 918.  
 Hydroxylamine, substituierte 916.  
 Hydroxylaminessigsäure 934; und ihre Derivate 933.  
 Hydroxylaminreaction 2068.  
 Hydroxymethylphenylharnstoff 917.  
 Hydroxypropylaldehyd 820.  
 Hydroxyvaleriansäure, Darstellung 624.  
 Hydrozimmtaldoxim 1424; Berichtigung 1423.  
 Hydrozimmtsäure, Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Hydrozimmtsäurenitril 1424.  
 Hydursäure, Bildungswärme der Salze 985.  
 Hygrin 1647.  
 Hygrinoxim, Darstellung 1647.  
 Hygroskopicität der Bodenconstituenten 21.  
 Hyoscin 1607, 1608.  
 Hyoscyamin 1606.  
 Hypochlorit, Bestimmung von Chlorid daneben 2053.  
 Hypochlorite, Einwirkung von Ammoniak 328.  
 Hyponitrite 341.  
 Hypophosphite als Bestandtheile von Explosivstoffen 347.  
 Hyposantoninsäure, Structur 1368.  
 Hypoxanthin 991; Alkylderivate 991; Constitution 992; Trennung vom Guanin 2249; Verbreitung in den Organen 2033.  
 Ilex paraguayensis, ihre chemischen Bestandtheile 2026.  
 Illicium anisatum, Bestandtheile 2026.  
 Illicium religiosum, Bestandtheile 2026.  
 Imid der Schwefelsäure 343.  
 Imidazole 1703.  
 Imidazoldicarbonsäure 1710.  
 Imidazolring, Aufspaltung 1711.  
 Imidodicarboxylglutaconsäure - Äthyläther 1743.  
 Imidoisobutyläther 928.  
 Imidoketothiazolidin 975.  
 Imidopseudoharnsäure 930.

- Iminharnstoffe 962.  
 Inactiver Amylalkohol, thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32.  
 Indazol 1697.  
 Indazolcarbonsäure 1696.  
 Indazolderivate aus Isatin 1696.  
 Inden 1034; Synthese 1035.  
 Indenderivate, Entstehung aus Pentenderivaten 1454.  
 Indican, Vorkommen und Nachweis in der Pflanze 2254.  
 Indicator beim Titrieren mit Sulfidlösungen 2049; für die Alkalität von Säften und Syrupen 2226.  
 Indifferente Stoffe 1579.  
 Indigo, blaue Mischfarben mit anderen Farbstoffen 1333; elektrolytische Reduction 1331; künstlicher, Darstellung auf der Faser 1330; Verhalten beim Erhitzen mit Alkalien 1330.  
 Indigoderivate, Lösungswärme 129.  
 Indigofüßigkeit, Methode und Apparat zur Oxydation 1332.  
 Indigoreihe, Farbstoffe 1332.  
 Indigotin, Hydrogenation 1332; Bestimmung im Indigo 2254.  
 Indirubin 1331.  
 Indium, Molekularrefraction 42.  
 Indiumspectrum 151, 152.  
 Indol, Entstehung aus Carbazol 1735; Reaction 1736; Umwandlung in Chinolin 1778.  
 Indolcarbonsäure 1736.  
 Indolgruppe 1735.  
 Indoxazobildung aus Nitrokörpern 1716.  
 Indoxazencarbonsäure, Versuche zur Herstellung derselben aus ortho-substituirten Benzoylameisensäuren 1716.  
 Indoxazengruppe 1716, 1718.  
 Indoxazenreaction 1720.  
 Indoxyl 1330.  
 Indoxylazobenzolsulfosäure 1331.  
 Inductionsvermögen 207.  
 Indulin 1900; Beziehungen zu den Safraninen 1899; Darstellung eines am Azinstickstoff alkylirten 1902.  
 Indulinartige Farbstoffe, Darstellung aus Azoverbindungen des Benzidins und Diamidotriphenylmethans 1901.  
 Ingwer 2026.  
 Inulase 901; und indirecte alkoholische Gährung des Inulins 2000.  
 Inulinin 901.  
 Inulin 901, 902; indirecte alkoholische Gährung 901, 2000.  
 Inversion einiger Kohlenhydrate 868; des Rohrzuckers, scheinbar freiwillig unter dem Einflusse des Lichtes 871; von Rohrzucker durch Eisenoxyd 872.  
 Invertzucker, Einwirkung von Kalk und Alkalien 857.  
 Invertzuckerbestimmungen, durch elektrolytische Fällung des Kupfers 2223.  
 Ionegondicarbonsäure 1442.  
 Ionegenontricarbonsäure 1442.  
 Ionen 1442; Farbe 162, 163.  
 Ionengeschwindigkeiten 181, 182.  
 Iongenogonsäure 1442.  
 Ionigenalid 1442.  
 Ioniregentricarbonsäure 1441, 1442.  
 Ionon 1442.  
 Ipecacuanha, Chemie desselben 1647.  
 Ipomea pandurata, Glycosid derselben 1574.  
 Ipomein 1574.  
 Ipomeinsäure 1574.  
 Ipomeolsäure 1574.  
 Iregenondicarbonsäure 1441.  
 Iregenontricarbonsäure 1441.  
 Iren 1441.  
 Iretol 1574.  
 Iridin, Glycosid der Veilchenwurzel 1574.  
 Iridsäure 1574.  
 Iridium 591; elektrolytische Abscheidung 595; Krystallform 584; Spectrum 150; und Chrom, Krystallform 595.  
 Iridiumdisulfid, Darstellung 596.  
 Iridiumsulfid 596.  
 Iridol 1574.  
 Irogenin 1574.  
 Iron 1441.  
 Isaconitin 1601; Entstehung aus Aconitin 1603.  
 Isaphensäure 1362.  
 Isoamyladenin 992.  
 Isoamylalkohol im Holzöl 830.  
 Isoamylbromid 625.  
 Isoamylhypoxanthin 992.  
 Isoapocinchonin 1629.  
 Isobenzamaron 1490.  
 Isobenzoyldipropionitril 1009.  
 Isobutenylphenylenamidin 1157.  
 Isobuttersäureamyläther, Darstellung aus Olefinen durch Chlorzink 622.  
 Isobutylaldoxim 813.  
 Isobutylbenzol, kritische Größen 25.  
 Isobutylene 621; Verh. gegen Nitrosylchlorid 644.  
 Isobutylenbromid 625; Einwirkung auf Trimethylamin 919; thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32.

- Isobutyleessigsäure 945.  
 Isobutylester der activen Glycerinsäure, Dichte und Drehung 43.  
 Isobutylidendiacetessigester 1474.  
 Isobutylpiperidin 1754.  
 Isobutylthionaminsäure 912.  
 Isobutylthionaminsäures Isobutylamin 912.  
 Isobutylxylolsulfosäure 1091.  
 Isobutyl-, sec. Butyläther 665.  
 Isobutyrylamidoacetophenon 1869.  
 Isobutyrylbenzoësäure, inneres Anhydrid des Oxims derselben 1336.  
 Isocamphoronsäure aus Campholensäure 710.  
 Isocapro lactoid 785.  
 Isocapro lacton, Einwirkung von Natriumäthylat und Ammoniak 785.  
 Isocapronsäure, Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Isocarbostyryl 1833.  
 Isocarbostyrylcarbonsäure 1804, 1831.  
 Isochinin und Nichin 1622.  
 Isocinchonin 1629.  
 Isoconchinin 1623.  
 Isocrotylbromid 919.  
 Isocrotyltrimethylammoniumbromid 919.  
 Isochinolin, Darstellung 1831; neue Bildungsweise 1830; Nitroderivate desselben 1832; Tetrahydrür desselben 1825; Derivate 1834.  
 Isochinolingruppe 1825.  
 Isochinolinreihe, Synthese 1831.  
 Isochinolinsynthese 1830.  
 Isoconiin 1752, 1754.  
 Isocumarinreihe, Synthese 1831.  
 Isocyan 1013.  
 Isocyanate, Verhalten von aromatischen Aldoximen gegen dieselben 1427.  
 Isocyanphenylchlorid, Einwirkung auf Derivate des Phenylhydrazins 1723.  
 Isocyan säureoxydinitrophenylester 1184.  
 Isocyan tetra bromid 1012.  
 Isodehydracetsäureäthylester, Bromirung in Schwefelkohlenstofflösung 774.  
 Isodesmotroposantonin 1368, 1371, 1372.  
 Isodesmotroposantoninsäure 1368, 1372.  
 Isodesmotroposantonige Säure 1368, 1372; Constitution 1372.  
 Isodibenzoylacetone 1497.  
 Isodibenzoylhydrazin 1904.  
 Isodiphenylbenzol 1049.  
 Isodiphenyldihydrotetrazin 1904.  
 Isodurylsäure 1488.  
 Isoerukasäure aus Brassidinsäure 706; Structur 707.  
 Isoeugenolglycolsäure 1310.  
 Isoeuxanthomononmethylläther 1444.  
 Isoflavanilin 1868.  
 Isogeraniolen 1530.  
 Isogeraniumsäure 1530.  
 Isogeraniumsäurenitril 1530.  
 Isoglucosamin 868.  
 Isoharnsäure, Bildungswärme 967, 987; Umwandlungswärme 967.  
 Isohexan, thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32.  
 Isohyposantoninsäure, Structur 1368.  
 Isoindol, Derivate 1836.  
 Isomaltose 869; Bestimmung 2227; durch Abbau der Stärke bei Diastase-wirkung 891; Umwandlung in Glycogen 900.  
 Isomenthonoxim 1550.  
 Isomerie-Erscheinungen, eigenthümliche 1437.  
 Isomorphe Krystalle, specifisches Gewicht 118.  
 Isomorphismus 119.  
 Isonichin 1619.  
 Isonitrosoacetylacetone 1682.  
 Isonitrosobutyramid 941.  
 Isonitrosocampher 1536.  
 Isonitrosocaprylsäureamid 942.  
 Isonitrosoisobutyleessigsäure 942; Amid 942.  
 Isonitrosoketone, Einwirkung des Chlors 1444.  
 Isonitrosomalonylguanidin 930.  
 Isonitroso propionsäure 941.  
 Isonitrosopyrazoloncarbonsäure 1693.  
 Isonitrosovaleriansäure, Amid derselben 942.  
 Isoölsäure, Structur 707.  
 Isooxycamphersäure aus Campholensäure 710.  
 Isopentan im käuflichen Amylen 623 thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32.  
 Isophotosantonlactone 1366.  
 Isophotosantoninsäure 1366.  
 Isophtalsäure, Reductionsproducte 1345.  
 Isopren, thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32.  
 Isoprenhydrat, Chlorhydrin 624.  
 Isopropyläthylen im käuflichen Amylen 623.  
 Isopropylalkohol, Dichten der wässrigen Lösungen 62; molekulare Siedepunkterhöhung 72.  
 Isopropylallyläther 665.  
 Isopropylbenzol 1022; Einwirkung von Sulfurylchlorid 1025; kritische Größen 25; Verbrennungswärme 1028.

- Isopropylbenzolsulfon 1025.  
 Isopropylbernsteinsäure, Anhydridbildung 747.  
 Isopropylbromid, Verhältnifs der specifischen Wärmen 22.  
 Isopropylchlorid, Verhältnifs der specifischen Wärmen 22.  
 Isopropylester der activen Glycerinsäure, Dichte und Drehung 43.  
 Isopropylglutarsäure 787.  
 Isopropylitaconsäure, Umwandlung beim Erhitzen mit Halogenwasserstoff 696.  
 Isopropylphenylhydrazin 1955.  
 Isopropylsuccinilobernsteinsäureester 1021.  
 Isopropyltoluol 1022; Verbrennungswärme 1029.  
 Isorottlerin aus Kamala 1594.  
 Isosafrol, Entstehung aus Safrol 1215; Oxydation des Peroxyds 1500.  
 Isosantonige Säure 1368, 1372; Anhydrid 1373; Constitution 1372.  
 Isosantoninsäure, Structur 1368.  
 Isosantonon 1365.  
 Isosazin 1500.  
 Isothiohydantoin 975.  
 Isotolyrosindulin 1900, 1901.  
 Isotrichlorglycerinsäure 730.  
 Isovaleraldoxim 1414.  
 Isovaleriansäure im Lanolin 715.  
 Isovaleriansäureamyläther, Darstellung aus Olefinen durch Chlorzink 622.  
 Itaconsäure, Einwirkung von alkoholischem Ammoniak 979; Homologe 695.  
 Itaconsäuren, Umwandlung in Paraconsäuren 696.  
 Izal, seine Einwirkung auf Ptomaine 1651.  
 Jalappin, Zersetzungsproducte der trockenen Destillation desselben 1576.  
 Jatropa Curcas 2023.  
 Jatropa Curcas-Oel, Prüfung 2173.  
 Jecorinsäure im Sardinenthran 721.  
 Jod, Absorptionsspectrum 164; Atomgewicht 8; Bindung durch Stärke 893; Brom und Chlor, quantitative Trennung 2056; Einwirkung auf Phenol 1175; in Halogensalzen, Bestimmung durch Einwirkung von Arsensäure 2055; Löslichkeit in Jodmethylen 634; mikrochemische Reaction auf dasselbe 2054; Nachweis in organischen Verbindungen 2149; Trennung von Chlor und Brom 2055.  
 Jodacetonitril 1005.  
 Jodadditionsmethode von Hübl 2178, 2179.  
 Jodäthylverbindungen von Chinaalkaloiden, neue Isomere derselben 1615.  
 Jodallylen 700.  
 Jodate, Untersuchung 2054.  
 Jodbenzoesäure 1271; nitrierte 1274.  
 Jodbenzoesäureäther, Dichlorid derselben 1066.  
 Jodbenzol, Einwirkung auf p-Toluidin 1098; Schmelzpunkt 98; Umwandlung in die Jodidchloride 1060.  
 Jodbenzoldichlorid, Einwirkung von Mercaptanen und sulfinsauren Salzen 1060; Reactionen 1060.  
 Jodbenzophenon 1271; Oxim 1271.  
 Jodbenzoylphenylhydrazid 1271.  
 Jodbenzylbenzamid 1858.  
 Jodbenzyldeoxyzbenzoin 1044.  
 Jodchinoline 1788.  
 Jodfluoropseudocumol 1060.  
 Jodidchloride, aromatische 1060; neue Bildungsweise 1060.  
 Jodindicator zur Bestimmung des Säuregrades in gefärbten Pflanzenextracten, Würzen, Bier etc. 2049, 2051.  
 Jodisoformanilid 959.  
 Jodkalium, Anwendung in der Analyse einiger Mineralien 2034; Schmelzpunkt 98.  
 Jodlithium, Trihydrat 298, 453.  
 Jodlösungen, Absorptionsspectrum 164.  
 Jodmesitylen, Reactionen 1054; Umwandlung in die Jodidchloride 1060.  
 Jodmesitylensulfamid 1055.  
 Jodmesitylensulfonsäure 1055.  
 Jodmethyläther 666.  
 Jodmethylen, Löslichkeit einiger Metalljodide und Metalloide 103, 634.  
 Jodmethyloxyd 666.  
 Jodnaphtalin, Umwandlung in die Jodidchloride 1060.  
 Jodnatrium, Pentahydrat 298, 441; Schmelzpunkt 98.  
 Jodnatriumhydrate 442.  
 Jodnitroanisol, Reduction 1174.  
 Jodnitrophenol, Reduction 1174.  
 Jodobenzoësäure 1067, 1269; Acetyler 1067.  
 Jodobenzol 1061.  
 Jodochlorid, Modificationen 308.  
 Jodoform 2157; chemischer Einfluss des Lichts 633; Löslichkeit 633.  
 Jodoformgaze, Gehaltsbestimmung und Darstellung 2157; Prüfung 2158; Titirung 2159.  
 Jodosobenzoësäure 1274; Anhydrid 1270; Darstellung 1065, 1271, 1272.



- Jodosobenzol 1061; chromsaures 1063;  
 Einwirkung auf Thiophenol 1060;  
 Reactionen 1060; salpetersaures 1063.  
 Jodosonitrobenzoesäure 1273.  
 Jodosoterephtalsäure 1354.  
 Jodosotoluol 1061, 1062.  
 Jodosotoluylsäure 1298.  
 Jodosverbindungen 1060, 1062, 1064,  
 1069.  
 Jodosulfide des Arsens und Antimons  
 378.  
 Jodotoluol 1062.  
 Jodverbindungen 1069.  
 Jodoxychinolinsulfonsäure (Loretin)  
 1802.  
 Jodpyrazol 1685.  
 Jodquecksilber, Molekulargewicht als  
 Gas und in Lösung 48.  
 Jodquecksilberchloridlösung, haltbare,  
 Herstellung zur Bestimmung der  
 Hübl'schen Jodzahl 2179.  
 Jodquelle in Oesterreich-Schlesien 307.  
 Jodsäure, Einwirkung auf Malonsäure  
 750; Einwirkung auf Malonsäure und  
 Trijodessigsäure 687; gasvolumetri-  
 sche Bestimmung 2150.  
 Jodsilber, Löslichkeit 100.  
 Jodstickstoff 344.  
 Jodsuccinimid 959.  
 Jodterephtalsäure 1354.  
 Jodtoluol, Umwandlung in die Jodid-  
 chloride 1060.  
 Jodtoluylsäure 1297, 1298.  
 Jodverbindungen 1060, 1062.  
 Jodwasserstoffgas, Zersetzung in der  
 Hitze 213, 214.  
 Jodwasserstoffsäure, Hydrate 307.  
 Jodwismuthverbindungen von Hexa-  
 methylenamin 931.  
 Jodxylol, Umwandlung in die Jodid-  
 chloride 1060.  
 Jodxylolsulfamid 1056, 1057.  
 Jodxylolsulfanilid 1056.  
 Jodxylolsulfochlorid 1056.  
 Jodxylolsulfonsäure 1056.  
 Jodylacetamid 959.  
 Jodylsuccinimid 959.  
 Jodzahl, Bestimmung in Fetten und  
 Oelen 2177.  
 Johannisbeersaft, Untersuchung 2028.  
 Käse, Analyse 2256; Fettbildung bei  
 der Reifung 2041.  
 Kaffeebohnen, Kohlenhydrate 894.  
 Kaffeegerbsäure im Maté 2026.  
 Kaffeenußbaum, kentuckyscher, Koh-  
 lenhydrate der Frucht 852.  
 Kalammonium, Einwirkung von Koh-  
 lenoxyd 439; Einwirkung von Sauer-  
 stoff 437.  
 Kali, directe Bestimmung mittelst der  
 Bitartratmethode 2108.  
 Kalibestimmung mittelst Ueberechlor-  
 säure 303; nach Linde-Gladding  
 2140.  
 Kalidünger, Untersuchung 2107.  
 Kalium 437; Bestimmung 2107; elek-  
 trolytische Darstellung 437.  
 Kaliumastrakanit 211.  
 Kaliumbisulfat, Einwirkung auf die  
 alkoholische Gährung 2003.  
 Kaliumbleihaloide 485, 486, 487.  
 Kaliumbleijodide 212.  
 Kaliumborofluorid, acidimetrische Be-  
 stimmung 2097.  
 Kaliumcarbonat, Herstellung 448  
 Schmelzpunkt 98.  
 Kaliumcarbonyl 439.  
 Kaliumchlorat, Einwirkung von Chlor-  
 wasserstoff 236.  
 Kaliumchlorstannat, Hydrat 406.  
 Kaliumchromat, Darstellung 281.  
 Kaliumcyanat, Darstellung und Eigen-  
 schaften 960.  
 Kaliumdichromat, Darstellung 281.  
 Kaliumdinitroäthan 643.  
 Kaliumdinitromethan 641.  
 Kaliumdinitropropan 643.  
 Kaliumhydrat 451.  
 Kaliumhydroxyd, Hydrate 84.  
 Kaliumiridiumchloridlösung, Schwefel-  
 wasserstoffniederschlag 598.  
 Kaliumlithiumsulfat 454; wasserfreies,  
 Circularpolarisation des Lichtes in  
 den Krystallen 111.  
 Kaliummanganchlorid, Krystallform  
 und Deformation 535.  
 Kaliummetantimoniat 375.  
 Kaliummetaphosphat, lösliches, Gewin-  
 nung 365.  
 Kaliummolybdoselenit 575.  
 Kaliummolybdosulfat 581.  
 Kaliumnatriumsulfat, Gewinnung aus  
 Salzlösungen 450.  
 Kaliumorthophosphat, fünffachsaures  
 350.  
 Kaliumphenolat 1172.  
 Kaliumphosphat 577.  
 Kaliumplatibromnitrosinitrit 600.  
 Kaliumplatidibromnitrit 599.  
 Kaliumplatidichlornitrit 599.  
 Kaliumplatinchlorid, Leitfähigkeit 426;  
 rasche Reduction 597.  
 Kaliumplatipentaachlornitrit 599.  
 Kaliumplatipentajodnitrit 600.

- Kaliumplatitetraiodnitrit 599.  
 Kaliumplatitetraiodnitrit 600.  
 Kaliumplatitribromnitrit 599.  
 Kaliumplatitrichlorid 599.  
 Kaliumplatochlorid, Leitfähigkeit 426.  
 Kaliumplatochloridnitrit 599.  
 Kaliumplatochloridnitrit 600.  
 Kaliumplatochloridnitrit 599.  
 Kaliumplatonitrit 599; saures 600.  
 Kaliumsalz der Harnsäure, Bildungswärme 967; der Hydrilsäure, Bildungswärme 967.  
 Kaliumsulfat, Gewinnung aus Salzlösungen 450; Schmelzpunkt 98.  
 Kalium- und Magnesiumsulfat, Doppelsalze 211.  
 Kaliumtellurhaloide 317, 451.  
 Kaliumtetrachromat 570.  
 Kaliumtriplohexanitrit, saures, elektromotorische Untersuchung 600.  
 Kalk, gebrannter, Inaktivität 235; Verdampfung 204; Wirkung von Chlor 235.  
 Kalkbrennen, Demonstration 281.  
 Kalke 467.  
 Kalkgehalt, Bestimmung im Thomasphosphatmehl 2110.  
 Kalksaccharosate 874.  
 Kalkspath, Löslichkeit 102.  
 Kamala, Bestandtheile 1593.  
 Kapoköl 716.  
 Katalytische Wirkung fein vertheilten Silbers 132.  
 Kautschuk 2241; regenerirter 1563.  
 Kautschukstoffe, wasserdichte, Fabrikation 1564.  
 Kautschuksurrogate 2244.  
 Kautschukwaren, Untersuchung 2243.  
 Ketazocampherchinon 1446, 1918.  
 Ketazophenylglyoxal 1918.  
 Ketoäthylapocinchen 1625.  
 Ketoäthylhomapocinchen 1627.  
 Ketoamine, Einwirkung salpetriger Säure 1445, 1918.  
 Ketoazophenylglyoxal 1446.  
 Ketodihydrocymole 1548.  
 Ketohexahydrocymole 1548, 1549.  
 Ketohexamethen 832.  
 Ketohexen 1474.  
 Ketohydrinden 1026, 1454.  
 Keton  $C_{14}H_{20}O$  632.  
 Keton  $C_{12}H_{18}O$  639.  
 Ketonaldehyde, neue Darstellungsweise 1435.  
 Ketone 820, 1438; Condensation von Chloral 824; gemischte fettaromatische 1450; Synthese aus Phenolen 1446; und Aldehyde, Condensation mit Desoxybenzoin 1492; und Aldehyde, aliphatische, Oxydation durch Salpetersäure 820.  
 Ketonsäurederivate, Anwendung der dynamischen Hypothese 728.  
 Ketonsäuren 728.  
 Ketopentamethylendicarbonsäure 798.  
 Ketopentene 838.  
 Ketophenylparaconsäure - Aethyläther 1404.  
 Ketotetrahydrochinazoline, Darstellung aus Amidobenzylaminen 1852.  
 Ketotetrahydrocymole 1548.  
 Ketotetrahydrocinnaphthalin 1040.  
 Ketoxime, Verbindungen mit Chloral 825.  
 Ketoximsäuren, Bildung innerer Anhydride 1334.  
 Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol 1468.  
 Kieselsäure, Bestimmung 2105; Verflüchtigung und Reduction durch Kohlenstoff 201.  
 Kinetik, chemische 229.  
 Kinetische Theorie mehratomiger Gase 21.  
 Kirchhoff'sches Gesetz 146.  
 Kirschlorbeerwasser, Untersuchung 2167.  
 Kirschsaff, Untersuchung 2028.  
 Kleber im Getreide 2023.  
 Klebstoff, Erzeugung durch Osmose der Sulfatzellstofflaugen 890.  
 Kleiegährung 2008.  
 Knallsäure u. Derivate, Entwicklungsgeschichte und kritisch experimenteller Vergleich der Theorien über dieselbe 1003.  
 Knochen, ihre Mineralstoffe 355.  
 Knochenmehl, Untersuchung 2082.  
 Knollengewächse, Analyse 2228.  
 Kobalt 562; Darstellung 553; elektrolytische Bestimmung 2133; Spectrum 149; Zerlegbarkeit und Atomgewicht 15, 16; und Nickel, Trennung 2130; und Nickel, Trennung durch Nitroso- $\beta$ -naphtol 2131.  
 Kobaltammoniakverbindungen, Constitution 414.  
 Kobaltammoniumchlorid 410.  
 Kobaltammoniumfluorid 409.  
 Kobaltbasen, Constitution 427, 559, 566.  
 Kobaltdiammoniumsulfat 332.  
 Kobalterze, arme, Verarbeitung 561.  
 Kobaltlithiumchlorid 410.  
 Kobaltkaliumcyanid, Oxydation 563.  
 Kobaltoxydul, Verhalten bei hoher Temperatur 206.

- Kobaltphenylhydrazinsulfat 1943.  
 Kobaltsalze, Druckverfahren 139.  
 Kobaltselenat 494.  
 Kobaltsulfatdiamid 334.  
 Kochsalzlösungen, Elektrolyse 446.  
 Körper, stickstoffhaltige, Stereoisomerie 605.  
 Kohle, Verbrennung in Luft 393; Verdampfung 204; Vergasung 394; Verhalten gegen Halogene, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff 20.  
 Kohlehydrate  $C_3H_{10}O_3$  879, 2220; des Erdapfels 903; des normalen Harns 900; im Steinpilz 895; Gebrauch der Bezeichnung 849; krystallisierte Ammoniakderivate 867; und reducierende Substanzen im Blut, Nachweis 900.  
 Kohlendioxyd, Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8; volumetrische Bestimmung 2102.  
 Kohlenoxyd, Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8; empfindliches Reagens auf dasselbe 2102; Nachweis in der Luft 2102; Wirkung auf fein vertheiltes Eisen und Mangan 394, 547.  
 Kohlenoxydgas im Blut 2255.  
 Kohlenoxydhämoglobin, Ersatz des Kohlenoxyds durch Sauerstoff 1980.  
 Kohlensäure-Assimilation durch die chlorophyllhaltigen Pflanzen 395; Bestimmung in der Luft 2103, 2104; der Bodenluft, Einfluß auf die Pflanzen 2029; Einwirkung auf die diastatischen Fermente des Thierkörpers 1999; Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösungen 88; Spaltung im Sonnenlicht 395.  
 Kohlensäure- und Chlormethylgemisch, Messungen über die Oberfläche von van der Waals 23.  
 Kohlensäurebestimmung, gewichtsanalytische 2102.  
 Kohlensäuregehalt der Atmosphäre 324.  
 Kohlenstaub, Gase darin 392.  
 Kohlenstoff 379, 2098; Atomgewicht 8; bei hohen Temperaturen und großen Drucken 391; Bestimmung im Eisen 2098, 2099, 2100; Bestimmung im Stahl 2100; cyclische Condensationen 386; Darstellung unter starkem Druck 379; gasvolumetrische Bestimmung in Stahl und Eisen 2099; künstliche Schmelzung und Krystallisation 391; Linienspectrum 154; und Stickstoff, Substanzen mit Doppelbindung zwischen beiden 1267; und Stickstoff in organischen Verbindungen, Bestimmung 2149.  
 Kohlenstoffdichlorid 630.  
 Kohlenstoffsulfid, neues 803.  
 Kohlenstoffverbindungen der Elemente 393.  
 Kohlentheerfarbstoffe, Untersuchung 2255.  
 Kohlenwasserstoff  $C_7H_{14}$ , abstammend vom Perseit oder der Harzessenz, Identität mit Heptanaphten 1018;  $C_8H_{18}$  764;  $C_8H_{14}$  656.  
 Kohlenwasserstoffe 613, 1015, 2152: aromatische, im Braunkohlentheer 615; aromatische, Condensation mit Alkoholen der Fettreihe 1022; aromatische, Einwirkung von Sulfurylchlorid 1024; flüchtige, Vergasung 394; gefärbte 186; Vereinigung mit Pikrinsäure und anderen Nitroverbindungen 1556; von Benzol abgeleitete 1028.  
 Kokerei, Gewinnung der Nebenerzeugnisse 392.  
 Kokosnussöl, Nachweis fremder Fette 2172.  
 Koksöfeneinrichtungen 392.  
 Koksthürme zur Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten 247.  
 Kolloide, Verhalten in organischen Lösungsmitteln 72.  
 Korksäure, Bereitung und Eigenschaften 757.  
 Korund, Gewinnung aus Schmirgel 526.  
 Krappfarbstoffe 1590.  
 Kreatin, Bildungswärme 987.  
 Kreis'sche Methode der Butterprüfung, Modification 2204.  
 Kreis'sche Modification der Reichert-Meißl'schen Butterprüfung auf Margarine 2205.  
 Kreosot, officinelles, Analyse 2235.  
 Kreosotal 1328.  
 Kreosotbestimmung 2235; in Pillen 2236.  
 Kresalole 1329.  
 Kresol 1329.  
 Kresolcarbonsäure 1399.  
 Kresole, Bestimmung 2233; Löslichkeit in Wasser 1185.  
 Kresolfluoran 1386.  
 Kresolphtaleinoxim, Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure 1381.  
 Kresolpikrat 1177.  
 Kresolpräparate, Werthbestimmung 2233.  
 Kresotid 1322, 1323, 1330.  
 Kresotid-Chloroform, Darstellung 1330.  
 Kresotinsäureacetylamidophenylester, Darstellung 1329.

- Kresylcyanacrylsäure 1301.  
 Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther 1302.  
 Kresylcyanacrylsäure-Methyläther 1302.  
 Kritischer Coëfficient, Beziehung zu der Formel  $\frac{n-l}{d}$  40.  
 Kritische Größen einiger organischer Verbindungen 25.  
 Kritischer Punkt 24; Zustand der Materie 22.  
 Kritische Temperaturen, Verhalten der thermischen und calorischen Größen 23.  
 Kritisches Volumen 23.  
 Kritischer Zustand 18.  
 Krokonsäure 1225.  
 Kryohydratische Temperaturen bei Systemen von zwei Salzen 212.  
 Kryoskopie 76.  
 Kryoskopische Untersuchungen 1987; bei der Butteranalyse 2200.  
 Kryoskopisches Verhalten der Substanzen von ähnlicher Constitution wie das Lösungsmittel 90.  
 Krystallform und chemische Zusammensetzung der Körper 112.  
 Krystallformen einiger organischer Substanzen 612.  
 Krystallin des Auges 2030.  
 Krystallisation der Paraffinmassen 615; aus überkalteten Flüssigkeiten 99.  
 Krystallthiophen 1676.  
 Kümmel 2026.  
 Küpenindigo, rother Aetzdruck 1332.  
 Kuhmilch, Zusammensetzung 2187.  
 Kupfer 2135; Atomgewicht 14; Bestandtheil der Sandböden und unserer Kulturgewächse 489; Bestimmung auf volumetrischem Wege mit Schwefelnatrium 2136; Einfluss auf Wollfärbung 1991; Einfluss von Verunreinigungen 489; elektrochemisches Aequivalent 192; elektrolytische Refinement nach dem Process Thofehrn 490; elektrolytische Trennung von Blei 2143; elektrolytische Trennung von Wismuth 2138; elektrolytische Trennung von Zinn, Arsen und Antimon 2137; Extraction aus den Pyritabbränden 490; geschmolzenes, Verhalten gegen Grubengas 490; Legierungen mit Eisen 545; quantitative Bestimmung als Sulfür 2135; Spectrum 149; toxikologische Bedeutung 492; Trennung von Blei durch Wasserstoffsuperoxyd 2144; Trennung von Cadmium nach der Jodidmethode 2139; Trennung vom Wismuth 2138, 2139; Verdampfung 203; und Antimon, Bestimmung 2136; und Antimon, elektrolytische Trennung 2137; Blei und Wismuth, elektrolytische Trennung 2138; Eisen, Antimon und Zink, maßanalytische Bestimmung 2139.  
 Kupferacetat, blaues, Darstellung 116.  
 Kupferammoniumacetochlorid 684.  
 Kupferammoniumfluorid 409.  
 Kupferarbeit, englische, Umsetzungsbeziehungen 282.  
 Kupferblasen für Laboratoriumsgebrauch 257.  
 Kupferchlorid, Reduction 493.  
 Kupferchloridlösungen, Leitfähigkeit 181.  
 Kupfercyanür, Verbindungen mit Alkalicyaniden 1000.  
 Kupferdianmoniumsulfat 332.  
 Kupferhydroxyd und seine basischen Salze, Entwässerung 493.  
 Kupferkaliumchlorid 410.  
 Kupferlithiumchlorid 410.  
 Kupferlösungen, Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd 2135.  
 Kupfermolybdat 583.  
 Kupfernatriumchlorid 410.  
 Kupfernitrat, Verwendung im Voltameter 192.  
 Kupferoxybromid, analog dem Atacamit 494.  
 Kupferoxyd 492; Spectrum 150; Verhalten bei hoher Temperatur 206.  
 Kupferoxydul, Darstellung 492.  
 Kupfersalze als Desinfectionsmittel 199.  
 Kupferselenat, basisches und ein analoges Kobaltselenat 494.  
 Kupfersulfat des Handels, Erkennung von Eisen in demselben 2136; Elektrolyse 192.  
 Kupfersulfit, basisches 311.  
 Kupfervitriol, Prüfung 2135; physikalische Eigenschaften 109.  
 Kupfervoltameter 192.  
 Kyanidine 1902.  
 Laboratoriumsapparate, Neuerungen 266.  
 Laboratoriumspresse 251.  
 Lactone, Einwirkung von Alkoholen 722; Einwirkung von Phenylhydrazin 1947.  
 Lactonsäure  $C_7H_{10}O_6$  727.  
 Lactosamin 868.  
 Lactose, Autoxydation 2001; Identifizierung und Bestimmung in den ver-

- schiedenen Milchsorten 2196; Reaction gegen Boraxlösung 850.  
 Lactylharnstoff 939.  
 Lävulin 904.  
 Lävulinsäure 736.  
 Lävulose, Autoxydation 2001; Fällung durch Baryt 856; Reaction gegen Boraxlösung 850; Umwandlung in Glycogen 900.  
 Lagsäure 1389.  
 Lampe für constantes monochromatisches Licht 273.  
 Lanain 1236.  
 Lanolinbestimmung nach dem Verfahren von Helbing u. Pafsmore 2185.  
 Laubblätter, Chemie und Physiologie derselben 2021.  
 Lauramidoxim 928.  
 Lavendelöl, Camphen in demselben 1562.  
 Leberthran, Alkaloide desselben 1651.  
 Leberzellen, Eiweißkörper derselben 2034.  
 Lecithalbumin 1977.  
 Lecithine, biologische Function 354.  
 Leicthingehalt der Butter 2205.  
 Leclanché-Element 171, 172.  
 Leder, Bestimmung der freien Schwefelsäure in demselben 2257.  
 Legirungen 408; Darstellung 545, 556; elektrischer Widerstand 180; Entmischung 408.  
 Leimleder, Werthbestimmung 2257.  
 Leinöl, vermeintliche Verseifung durch Bleiweiß 720.  
 Leinölsäure, Bindung von Salpetersäureanhydrid 720.  
 Leinsamenöl, Constanten 2173.  
 Leitfähigkeit 177; Aenderung bei Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters 187; der Flamme und der Gase 177; von Lösungen 187.  
 Lemougrafsöl, Aldehyd aus terpenfreiem 1531.  
 Lepidin 1805.  
 Lepidincarbonensäureäther - Jodmethylat 1809.  
 Leuchtgas, Bestimmung des Stickstoffs in demselben 2066; Carburatation 614; Gefrierpunktsniedrigung der wässrigen Lösungen 88.  
 Leuchtgassauerstoffflamme. Anwendung zu spectralanalytischen Mineraluntersuchungen 156.  
 Leuchtkraft und Verbrennungswärme des Steinkohlengases 124.  
 Leucin 945; Constitution 944, 945.  
 Leucinsäure 946.  
 Leucotin 1581, 1582, 1583.  
 Leukanilin, Einwirkung vom Formaldehyd 1094.  
 Leukocyten, Chemie derselben 2034.  
 Leukomalein 2035.  
 Licareal 1532.  
 Licareu 1526, 1558.  
 Licareol 1526; Constitution 1532; Derivate 1532; rechtsdrehendes 1533.  
 Licarhodol 1526; aus Licareol 1533.  
 Licarsäure 1332.  
 Licht, Einwirkung auf die Verhinderung der Fäulnis und auf die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd in organischen Flüssigkeiten 1994.  
 Lichtabsorption, Vorlesungsversuch 276.  
 Lichtbogen, Schmelzung und Verflüchtigung in demselben 202.  
 Lichtempfindliche Substanzen 134, 136.  
 Lichtintensität und chemische Wirkung 129.  
 Lignin, Derivate 889; Farbenreaction des Hydrazinsulfats 889; Farbenreaction mit Phenylhydrazin 889.  
 Ligninsulfonsäure 890.  
 Lignocellulosen 885.  
 Limnantheen, Localisation der wirklichen Stoffe 2022.  
 Linalol 1527; Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Umwandlung in Geraniol 1531; im Lavendelöl 1562.  
 Linalool 1528.  
 Linalylacetat 1524.  
 Linalylformiat 1524.  
 Linksmilchsäureferment, die durch dasselbe verursachte Gährung von Dextrose, Rhamnose und Mannitol 2009.  
 Linksterebenten im Baldrianöl 1560.  
 Lithionglimmer, Constitution 402.  
 Lithium 453; Darstellung 453.  
 Lithiumborate 516.  
 Lithiumchlorid, Spectrum 150.  
 Lithiumhydroxyd, Hydrate 84.  
 Lithiumiridiumchlorid, Darstellung 596.  
 Lithiumnitrat, magnetische Drehung 67.  
 Lithiumsalze, Krystallform 454.  
 Lithiumsulfat 455.  
 Löslichkeit eines festen Körpers, Abhängigkeit von der Schmelztemperatur 103; einiger Salze 100; einiger schwer löslicher Körper in Wasser und die elektrische Leitungsfähigkeit 100, 101.  
 Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln 102.  
 Lösungen, ihre Constitution 48; neue Methode zur Untersuchung 50; Siedepunkte 70.

- Lösungsgenossen, Einfluss auf die Kry-  
 stallisation des Calciumcarbonats 116.  
 Lösungsgeschwindigkeit 99.  
 Lösungsmittel, seine Theiligung an  
 chemischen Rkk. 217.  
 Löthrohranalyse, Anfänge 2043.  
 Löthrohrbeschläge auf Glas 2044.  
 Lorbeeröl, Prüfung 2173.  
 Luft, flüssige, Brechungsindices 322;  
 Dichte 9; Emissionsspectrum 151;  
 Lösung im Meerwasser 290.  
 Luftbad mit Luftcirculation 258.  
 Luftsandbad 257.  
 Luftrockenschrank 258.  
 Lupeose, Inversion 868.  
 Lupinus albus, Alkaloide der Samen  
 desselben 1652, 1653; Constitution  
 des zerfiesslichen Alkaloids 1653.  
 Luteochromchlorid 412.  
 Luteokobalt-Diaminkobaltnitrit 431.  
 Luteokobalt-Kobaltdinitrit 431.  
 Luteorhodium-Rhodiumchlorid 430.  
 Lutidin im Schieferöl 1756.  
 Lycetol 1873.  
  
 Macis, Bestandtheile 2026.  
 Mackintoshit 403.  
 Magdalaroth 1899; Geschichte der  
 Fabrikation desselben 1902.  
 Magen, Physiologie 2037.  
 Magensaft, Analyse 2036.  
 Magnesia, Verdampfung 204.  
 Magnesium 460; Verbrennung 279; und  
 Cäsium, Doppelchloride, -bromide  
 und -jode 473.  
 Magnesium- und Wismuthamalgame,  
 spezifisches Gewicht 109.  
 Magnesium- und Kaliumsulfat, Doppel-  
 salze 211.  
 Magnesium-, Calcium-, Ferri- und  
 Manganphosphat, quantitative Tren-  
 nung 2125.  
 Magnesiumäthyl 1013.  
 Magnesiumalkyle 1013.  
 Magnesiumcäsiumhaloide 459.  
 Magnesiumchloracetat 685.  
 Magnesiumdiäthyl, Einwirkung auf  
 Acetylchlorid 1013.  
 Magnesiumdimethyl, Einwirkung von  
 Acetylchlorid 1013.  
 Magnesiumdiphenyl 1014, 1969.  
 Magnesiumhydrat, Löslichkeit 102.  
 Magnesiumnitrid 472.  
 Magnesiumoxyd, Verhalten bei hoher  
 Temperatur 205.  
 Magnesiumphosphat 474. 1  
 Magnesiumpyrophosphat, Schmelzung  
 und Verflüchtigung 202.  
 Magnesiumstickstoff, Darstellung 472.  
 Magnesiumsulfat, Dichten verdünnter  
 Lösungen 61; Spectrum 150.  
 Magnesium-Zink-Eisenlegirung 471.  
 Magnetische Oxyde, Oxydation 548.  
 Magnetisirung, elektrochemische Wir-  
 kungen 168.  
 Mais, bacteriologische und chemische  
 Untersuchungen über Veränderungen  
 desselben 2020.  
 Maisöl, Constanten 2173.  
 Malachitgrünreihe, Darstellung grüner  
 und blaugrüner Farbstoffe 1240, 1241;  
 Darstellung eines Säurefarbstoffes  
 1240; Darstellung ihrer Sulfonsulfo-  
 säurefarbstoffe 1240.  
 Malanil 1129.  
 Malanilid 1129.  
 Maleinsäure, Verhalten beim Erhitzen  
 758; und Fumarsäure, Ursachen der  
 Isomerie 757.  
 Maleinsäureanhydrid, Condensation mit  
 o-Phenylendiamin und o-Toluylen-  
 diamin 1154.  
 Mallotoxin 1593.  
 Malonsäure, Einwirkung von Jodsäure  
 687, 750.  
 Malonylchlorid, Einwirkung auf aro-  
 matische Kohlenwasserstoffe in Gegen-  
 wart von Chloraluminium 1485.  
 Malonylguanidin 930.  
 Malonylharnstoff, Bildungswärme 966.  
 Malonylhydrazin, Darstellung 1937.  
 Maltodextrin 894.  
 Maltose, Autoxydation 2001; Constitu-  
 tion 863; durch Abbau der Stärke  
 bei Diastasewirkung 891; Reductions-  
 gleichungen 2227; Reductionsglei-  
 chungen der nach Wein bestimmten  
 2226.  
 Maltosegehalt von Malzwürzen und  
 Maischen 868.  
 Malz, Würze und Bier 869; und Gerste,  
 wasserlösliche Kohlenhydrate 869.  
 Mangan 533, 2122; Atomgewicht 15;  
 Bestimmung in Erzen 2122; Bestim-  
 mung in der Manganbronze 2123;  
 Chemie 534; Darstellung 533, 534;  
 Darstellung aus seinen Alkali- oder  
 Erdalkaliverbindungen 564; Darstel-  
 lung bei hoher Temperatur 200;  
 Entfernung aus flüssigem Roheisen,  
 Flußeisen oder Stahl 541; Fällung  
 als Superoxyd 2102; Fällung durch  
 Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak  
 zur gewichts- und maßanalytischen

- Bestimmung 2123; Flüchtigkeit 535; oxydimetrische Methode 2123; Eisen und Calcium, Trennung durch die Acetat- und Brommethode 2119; spectralanalytische Auffindung 157; Spectrum 149; Verdampfung 203; reines, Verhalten gegen Reagentien 534.
- Manganamalgam** 534.
- Manganammoniumchlorid** 410.
- Mangandioxyd**, Verhalten bei hoher Temperatur 206.
- Manganhexametaphosphat** 364.
- Manganlegierungen** 534; Darstellung 533; kohlenfreie, Darstellung 533, 534.
- Manganlithiumchlorid** 410.
- Manganodiammoniumsulfat** 332.
- Manganophenylhydrazinsulfat** 1943.
- Manganoxyde**, Bestimmung mit Wasserstoffsuperoxyd 2123; natürliche 538.
- Mangan-, Ferri-, Calcium- und Magnesiumphosphat**, quantitative Trennung 2125.
- Manganstahl** 544.
- Mangansulfat**, Hydrate 536.
- Mangansulfid**, Modificationen 536.
- Mangansulfophosphat** 368.
- Mangansuperoxyd**, Regenerierung 539.
- Manganige Säure**, Basicität 539.
- Manganit** 538.
- Mannan in Kaffeebohnen** 895.
- Mannit**, Bestimmung im Wein 2146; Reaction gegen Boraxlösung 850.
- Mannitgährung der Weine** 664.
- Mannitol**, Gährung durch ein Linksmilchsäureferment 2009.
- Mannose**, Umwandlung in Glycogen 900.
- Manokryometer** 93.
- Margarine**, Unterscheidung von Butter 2203.
- Maté** 2026.
- Maticocampher**, geschmolzener und kristallisirter, Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes 111.
- Mauveïne** 1597.
- Mehl**, mikroskopische Prüfung 2259.
- Mehlanalysen** 2258.
- Mekonindimethylketon** 1404.
- Melassebildner** 874.
- Melezitose** aus Honigthau der Linde 905.
- Melissenöl** 2242.
- Melissinsäuremyricyläther** im Schellack 718.
- Membranin**, thierisches 2032.
- Membranschleime** der vegetativen Organe officineller Pflanzen 1565.
- Meniskus**, Verschwinden beim kritischen Punkt 24.
- Mennige**, Krystallisation 481.
- Menthol**, Ameisensäureester 1524; Derivate 1542; tertiäres 1551.
- Menthholmethyläther** 1552.
- Menthonoxim**, Verhalten gegen Phosphorpentoxyd 1550.
- Menthylamin**, tertiäres 1551.
- Menthylaminreihe**, Drehungsvermögen einiger ihrer Verbindungen 1547.
- Menthylvalerianat** 1524.
- Mercaptanbildung** 2018.
- Mercaptane**, Vorkommen 677.
- Mercaptothiazole**, Darstellung 1725.
- Mercuribromid**, Rk. mit Aetzkali 216.
- Mercurichlorid**, Einwirkung auf Silber 500.
- Mercuridiammoniumchlorid** 333.
- Mercurihexametaphosphat** 364.
- Mercuriochlorid**, Einwirkung auf Silber in Gegenwart von Ammoniak 501.
- Mercuriohexametaphosphat** 364.
- Mercuronitrat**, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung 503.
- Mercuriosulfophosphat** 368.
- Mesaconsäure**, Homologe derselben, Identität mit Oxytetrinsäure und Oxyptinsäure 895.
- Mesaconsäureester**, Einwirkung von alkoholischem Ammoniak 978.
- Mesitencarbinäthyläthersäure** 725.
- Mesitencarbinäthersäures Ammonium** 724.
- Mesitencarbinmethyläthersäure** 725.
- Mesitenlacton** und seine Derivate, Einwirkung von Ammoniak 724.
- Mesitylen**, Bildung aus Aceton 1030; Einwirkung von Malonylchlorid 1485; Einwirkung von Sulfurylchlorid 1025; kritische Größen 25; Wirkung und Umwandlung im Organismus 1031.
- Mesitylsulfochlorid** 1025.
- Mesodiamidobornsteinsäure** 947.
- Mesodiamidobornsteinsäureäthylester** 948.
- Mesodimethylanthracenhydrür** 1034; Bildung aus Chloräthylbenzol 1047.
- Mesoxalsäure**, Bildungswärme 984, 967.
- Mesoxalylharnstoff** 984.
- Messing**, Darstellung 282; Einfluß der Glühtemperatur auf die mechanischen Eigenschaften und die Structur 491; Färben 491.
- Metabruschit** 351.
- Metachromatische Scala** 163.
- Metalddehyd** 816.

- Metallammoniakverbindungen**, Constitution 412.  
**Metallcarbonyle**, Eigenschaften 560.  
**Metalle** 406, 2107; Einfluss von Verunreinigungen auf die mechanischen Eigenschaften 408; Einwirkung auf saure Lösungen ihrer Chloride 172; Leitung der Elektrizität 179; Gewinnung aus ihren Silicaten 541.  
**Metalloide** 285, 2051.  
**Metalljodide**, Löslichkeit in Jodmethylen 103.  
**Metallorganische Verbindungen** der aliphatischen Reihe 1013; der aromatischen Reihe 1974.  
**Metalloxyde**, Einwirkung hoher Temperaturen 205.  
**Metallsäuren**, Einwirkung anorganischer auf organische Säuren 575.  
**Metallschwamm**, Erzeugung 540.  
**Metallsilicate**, wasserfreie, krystallisierte, Darstellung 401.  
**Metallsulfite**, basische 311, 312.  
**Metalltrennungen** in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd 2135.  
**Metanilsäure**, elektrolytische Darstellung 195.  
**Metantimonsaures Kalium**, Darstellung 375.  
**Metaphosphorsäure**, Reactionen mit organischen Basen 2151.  
**Metasaccharin** 789; aus Galactose 853.  
**Metasaccharinsäure** 788; Constitution 854.  
**Metasaccharinsäure - Phenylhydrazid** 788.  
**Metawolframate**, Krystallform 584.  
**Metawolframsaures Natron**, Einwirkung des Lichtes 136.  
**Meteorit** vom Cannon Diablo 382, 383.  
**Methan**, Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8; Verhältniſſe der specifischen Wärmen 22.  
**Methanal**, Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren 667.  
**Methansulfonsäure-p-amidophenylester** 1197.  
**Methansulfonsäurediamidophenylester** 1197.  
**Methansulfonsäuredinitrophenylester** 1197.  
**Methansulfonsäurenitrophenylester** 1197.  
**Methansulfonsäurepentabromphenylester** 1197.  
**Methenylamin** 1191.  
**Methenyldiacetessigester** 731.  
**Methenyldiacetylaceton** 731.  
**Methenyl-di-tolyltriamidotoluol** 1512.  
**Methenylmethyltoluylenamin** 1150.  
**Methoxyacetylamidochinolin**, Darstellung 1800.  
**Methoxyamidochinolin** 1799, 1800.  
**Methoxyamidodimethylbenzol** 1188; und Derivate 1187.  
**Methoxybernsteinsäure**, Spaltung in die activen Componenten 770.  
**Methoxybenzoësulfamid** 1908.  
**Methoxybenzolsulfoamid**, Einwirkung von rauchender Salpetersäure 1909.  
**Methoxybenzolsulfosäure** 1909.  
**Methoxybenzylidenbenzhydrylamin** 1108.  
**Methoxydiäthylamidobenzophenon** 1460.  
**Methoxydimethylhydroxychinaldin** 1188.  
**Methoxydimethylamidobenzophenon** 1460.  
**Methoxyhydracetin**, Darstellung 1965.  
**Methoxyhydroxydimethylbenzol** 1188.  
**Methoxynitrochinolin** 1799, 1800.  
**Methoxyphenyldimethylpyrazolon**, Darstellung 1702.  
**Methoxyphenylhydrazin**, Darstellung 1950.  
**Methoxyphenylmethylpyrazolon** 1702.  
**Methoxyphenylphthalaminsäure** 1383.  
**Methoxyphenylphthalimid** 1383.  
**Methoxyphthalazin** 1837.  
**Methoxysulfobenzoësäure** 1908.  
**Methoxytoluolsulfochlorid** 1907, 1908.  
**Methoxytoluolsulfonamid** 1907, 1908.  
**Methoxytoluolsulfonamidbenzoësäure** 1907.  
**Methoxytoluolsulfosäure** 1907.  
**Methylacetat**, Verdampfungswärme 36.  
**Methylacridon** 1816.  
**Methylacrylamid** 960.  
**Methylacrylsäure** 746.  
**Methyladenin** 992; Constitution 993.  
**Methyladeninmethyljodid** 992.  
**Methyladipinsäure**, Derivate 756.  
**Methyladipinsäurediamid** 756.  
**Methyladipinsäuredichlorid** 756.  
**Methyläther**, Darstellung mittelst aromatischer Sulfosäuren 673.  
**Methyläthoxyphthalazin** 1838.  
**Methyläthyläthylen**, symmetrisches 650; symmetrisches im käuflichen Amylen 623; asymmetrisches im käuflichen Amylen 623.  
**Methyläthyläthylenmilchsäure** 656.  
**Methyläthylallylcarbinol** und die Oxydation desselben zum entsprechenden Glycerin 655.



- Methyläthyllessigsäure, Wassergehalt der Calciumsalze 753.  
 Methyläthylketon, thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32.  
 Methyläthylphthalazon 1837.  
 Methyläthylthetin 805.  
 Methyläthylthetinanhidrid 805.  
 Methyläthylthetinbromid 805.  
 Methyläthylpinakon 658.  
 Methylal, Einwirkung von Chlor 671.  
 Methylalazarinbordeaux 1518.  
 Methylalkohol 645; molekulare Siedepunkterhöhung 71; Molekulargewicht im flüss. Zustande 38; Verdampfungswärme 35; und Aethylalkohol 645.  
 Methylallantoin, Bildungswärme 964.  
 Methylamidobenzoessäure, Darstellung 1280.  
 Methylamidochinaldinsulfosäure 1792.  
 Methylamidochinolincarbonsäure 1793.  
 Methylamidochinolinsulfosäure 1792.  
 Methylamidocrotonsäureanilid, Darstellung 1112.  
 Methylamidophenyldihydrochinazolin-jodmethylat 1865.  
 Methylamidophenylglyoxylsäure, Nitrosamin derselben 1697.  
 Methylamiu, Bildung durch Reduction von Dicyandiamid 1000; Darstellung 931; Einwirkung von Formaldehyd 1094; Gewinnung aus den Dämpfen der Destillieren 913.  
 Methylamine, isomere 1545.  
 Methylaminomethylenglutaconsäuremethylester 780.  
 Methylamylketon 640.  
 Methylamylnitromethan 640.  
 Methylanilidoacetylpyrogallol 1212, 1448.  
 Methylanilin, Einwirkung von nascirendem Brom 1099.  
 Methylarabinosid 864.  
 Methylazaurolsäure 643.  
 Methylbenzenyltoluylenamidin 1151.  
 Methylbenzimidazol, Phtalon desselben 1708.  
 Methylbenzimidazolcarbonsäure 1709.  
 Methylbenzoessäure 1487.  
 Methylbenzoin 1462.  
 Methylbenzoinoxim 1462.  
 Methylbenzylanilin, Sulfosäuren 1132.  
 Methylbenzylidenmethylbenzimidazol 1707.  
 Methylbernsteinsäure, Ester 754.  
 Methylbrasilin 1586.  
 Methylbrenzschleimsäure 1664.  
 Methylbromid, Verhältniß der specifischen Wärmen 22.  
 Methylbromphenyldihydrochinazolin 1845.  
 Methylbrucin, Drehungsvermögen der Salze in verdünnten Lösungen 64.  
 Methylbutandiol, Darstellung 624.  
 Methylbutylthioharnstoff 974.  
 Methylcarboxylbenzimidazol, Phtalon desselben 1708.  
 Methylchinolin 1764.  
 Methylchinonoxim 1503; Dibromid und Dichlorid 1503.  
 Methylchloramin 914.  
 Methylchlorchinonoxim 1504.  
 Methylchlorid, Gefrierpunkterniedrigung der wässrigen Lösungen 88; Verhältniß der specifischen Wärmen 22.  
 Methylchlorphtalazin 1838.  
 Methylcinnamylnitrit 1302.  
 Methylcyanin 1518.  
 Methylcyanmethyldimethyldihydropyridon 1746.  
 Methylcyantrimethyldihydropyridon 1745.  
 Methylcyclohexan (Heptanaphten) 1018.  
 Methylcymylketon 1450.  
 Methyl-desmotroposantonige Säure 1368.  
 Methyl-desmotroposantonigaures Methyl 1368.  
 Methyl-dicarboxylglutaconsäure - Aethyläther 1759.  
 Methyl-dichlordiketopenten 842.  
 Methyl-dihydroisochinolin 1831.  
 Methyl-dihydroisindol 1838.  
 Methyl-dihydroxypyridin 1759.  
 Methyl-diketohydrinden 1475, 1479.  
 Methyl-dinitrodihydrophenazin 1894.  
 Methyl-dioxy-methyloxy-cumarin 1228, 1406.  
 Methyl-dioxythiazol 972.  
 Methyl-diphenylindol 1738.  
 Methyl-diphenylmaleinimid 1361.  
 Methyl-diphenyltoluidihydrochinoxalin 1893.  
 Methyl-enamidokresol, Darstellung der Bisulfidverbindungen des 1183.  
 Methyl-enamidophenole, Darstellung der Bisulfidverbindungen der 1183.  
 Methyl-enblau, Lichtempfindlichkeit 136; zum Nachweis von Zucker im Harn 2212.  
 Methyl-enchininoximsäure 1808.  
 Methyl-endiacetessigester 1474.  
 Methyl-endiamylendiamin, normales 915.  
 Methyl-endibrenzcatechin 1255.  
 Methyl-endihydrobenzoessäure 1636.  
 Methyl-endihydrobenzoessäuredibromid 1637.

- Methylendioxyphthalsäure** 1408.  
**Methylengruppe**, Fixirung in gewissen Anidoderivaten 815.  
**Methylenhydroxybromid** 668.  
**Methylenjodid**, Einwirkung auf Natriacetessigäther 734.  
**Methylenoxydiphenylenoxyd**, Krystallform 612.  
**Methylenphtalaminsäure** 814.  
**Methylester** der activen Glycerinsäure, Dichte und Drehung 43.  
**Methylestersäure**, Drehung der Salze 791.  
**Methyleugenol** im ätherischen Oel der Paracotorinde 1584.  
**Methylformiat**, Molekulargewicht im flüssigen Zustande 38.  
**Methylfurfuramid** 1664.  
**Methylfurfurol** bei der trockenen Destillation von Holz 1664.  
**Methylglucosid** 862.  
**Methylglutarsäure** 835.  
**Methylglutaconsäure-Aethyläther** 1759.  
**Methylglycerat**, Drehungsvermögen 45.  
**Methylheptenol** 1529.  
**Methylheptenon** 1529.  
**Methylheptylencarbinol** 1544.  
**Methylhexantriol** 656.  
**Methylhexylketon** 640.  
**Methylhexylnitromethan** 640.  
**Methylhomotaurin** 1288.  
**Methylhydrastimid** 1409.  
**Methylhydrocotoin** 1581.  
**Methylhydroxylamin** 917, 918.  
**Methylhydrinoxim**, jodwasserstoffsäures 1647.  
**Methylimidazol** 954.  
**Methylimidazolyl- $\mu$ -mercaptan** 954.  
**Methylindazol** 1697.  
**Methylindazolcarbonsäure** 1697.  
**Methylinosit** 887.  
**Methyliretol** 1575.  
**Methyliridol** 1574.  
**Methylisamylketoxim** 834.  
**Methylisocamylthioharnstoff** 974.  
**Methylisobutyllessigsäure** 691.  
**Methylisobutylmalonsäure**, Darstellung der Säure und der Salze 691.  
**Methylisobutylmalonsäureäthylester**, Darstellung der Säure und der Salze 691.  
**Methylisobutylthioharnstoff** 973.  
**Methylisochinolon** 1764.  
**Methylisophtalsäure** 1450.  
**Methylisopropylketohehexen** 1474.  
**Methylisopropylphenanthrapiazin** 1877, 1879.  
**Methylisopropylsuccinilobernsteinester** 1021.  
**Methylisopropyltrioxyhexahydrobenzol** 1543.  
**Methylisoxazonimid**, Constitution 1009.  
**Methyljodamin** 914.  
**Methyljodid**, Verhältniß der specifischen Wärmen 22.  
**Methyljodür** 666.  
**Methylketohehexylen**, freies, die Bisulfitverbindung, das Oxim und Phenylhydrazon 735.  
**Methylketohehexylenearbonsäureester** 734.  
**Methylketopentamethylen** im Holzöl 830.  
**Methylmalonsäureester** 751.  
**Methylmerkaptothiazol** 1725.  
**Methylmerkaptothiazolcarbonsäure** 1725.  
**Methylmerkaptothiazolcarbonsäure-Aethyläther** 1725.  
**Methylmethylenamin** 915.  
**Methylmorphin**, Drehungsvermögen der Salze in verdünnten Lösungen 64.  
**Methylnaphtophenazoniumhydroxyd** 1898.  
**Methylnaphtophenazoniumjodid** 1898.  
**Methylnitroamin** 643.  
**Methylnitroisochinolin** 1764.  
**Methylnitrosoamidobenzoëssäure** 1280.  
**Methylnormalbutylketoxim** 834.  
**Methylorthocampfersäureester** 766.  
**Methyloxybenzoylbenzoëssäure** 1381.  
**Methyloxychinazolin** 1868.  
**Methyloxyd**, einfach substituirte Halogenderivate 666.  
**Methyloxythiazol** 1726.  
**Methylpentamethylenol** 756.  
**Methylpentamethylenylen** 756.  
**Methylpentansäure**, Darstellung und Löslichkeitsbestimmungen ihres Calcium-, Baryum- und Silbersalzes 692.  
**Methylpentenondisäure** 729.  
**Methylpentenondisäureäthylester** 729.  
**Methylpentthiazolin** 1288.  
**Methylphenanthridon** 1822, 1823.  
**Methylphenazoncarbonsäure** 1841.  
**Methylphenoxyamylamin** 1751.  
**Methylphenoxyvaleriansäure** 1751.  
**Methylphenoxyvaleronitril** 1751.  
**Methylphenylacrylamid** 960.  
**Methylphenylauramin** 1164.  
**Methylphenylcarbinol**, Aethyläther des 1034.  
**Methylphenylendiazosulfonjodid** 1913.  
**Methylphenylendiazosulfonpikrat** 1914.  
**Methylphenyldihydrochinazolin** 1845.

- Methylphenylglyoxalosazon** 954.  
**Methylphenylhydrazin**, Salze 1941;  
 asymmetrisches, Condensation mit  
 Salicylaldehyd 1965.  
**Methylphenylketoximäthyläther** 834.  
**Methylphenylmercuriammoniumoxyd-**  
 hydrat 1871.  
**Methylphenyloxamsäure** 977.  
**Methylphenyloxazolin** 1260.  
**Methylphenylpyrazolon** 1699.  
**Methylphenylthiazolin** 1290.  
**Methylphenylthiotetrahydrochinazolin**  
 1853.  
**Methylphtalazon** 1836, 1837.  
**Methylphtalimid** 1837.  
**Methylpipecolylalkin** 1748.  
**Methylpiperidin-Platinsalz** 1752.  
**Methylpiperidin** ( $\beta$ -Pipecolin), Synthese  
 1750.  
**Methylpropyläther**, Darstellung mittelst  
 aromatischer Sulfosäuren 673.  
**Methylpropylketon**, thermische Aus-  
 dehnung und Molekularvolumen 32.  
**Methylpropylphenyllessigsäure** 1451.  
**Methylpropylsuccinilobernsteinester**  
 1021.  
**Methylprotocotin** 1581.  
**Methylpurpuroxanthin** 1577.  
**Methylpyrazincarbonensäure** 1874.  
**Methylpyrazol** 1685.  
**Methylpyrazoljodmethylat** 1685.  
**Methylpyridon** 1763.  
**Methyl - Pyridylammoniumhydroxyd**  
 1745.  
**Methylpyridylketon** 1769.  
**Methylpyroschleimsäure** 1669.  
**Methylpyroschleimsäureamid** 1870.  
**Methylpyroschleimsäuretetraabromid**  
 1673.  
**Methylrhamnosid** 864.  
**Methylsalicylättersäure** 1315.  
**Methylsulfid**, thermische Ausdehnung  
 und Molekularvolumen 32.  
**Methylsulfoessigsäure** 678.  
**Methylsulfon** 678.  
**Methylstrychnin**, Drehungsvermögen  
 der Salze in verdünnten Lösungen 64.  
**Methyltartrate der Alkalien** 791.  
**Methylterpin** 1552.  
**Methyltetrahydroisochinolin**, Verhalten  
 des Jodmethylats 1829.  
**Methyltetrahydro - Oxythylpyridin**, op-  
 tische Untersuchung 1755.  
 **$\beta$ -Methyltetraoxymethylzimmtsäure**  
 1229, 1408.  
**Methyltetrahydropicolin**, optisch-refrac-  
 tometrische Untersuchung 1755.  
**Methylthioglycolsäure** 972.  
**Methylthiohydantoin** 972.  
**Methylthiuret** 1117.  
**Methyltoluylendiamin** 1149.  
**Methyltoluylendiazosulfonjodid** 1914.  
**Methyltoluylensulfonarnstoff** 1150.  
**Methyltolylidihydrochinazolin** 1845.  
**Methyltolylloxazolin** 1289, 1290.  
**Methyltolylthiazolin** 1290.  
**Methyltrimethenyldicarbonensäure** 775;  
 asymmetrische 776.  
**Methyltrioxycumarin** 1228, 1407.  
**Methyltrioxymethylcumarin** 1407.  
**Methylumbelliferon** 1168.  
**Methylvalerat**, Drehungsvermögen 43.  
**Methylvinylpyridin** 1747.  
**Methylviolett**, Lichtempfindlichkeit 135.  
**Milch** 2187; Analyse 2189, 2194; Be-  
 rechnung von stattgefundenener Ab-  
 rahmung und Wasserzusatz 2191;  
 condensirte, Analyse 2192; frische,  
 Verfälschung durch verdünnte con-  
 densirte Milch 2192; Unterscheidung  
 zwischen abnormer und gefälschter  
 2190; und ihre Erzeugnisse 2040.  
**Milchfettbestimmung** 2194, 2195; nach  
 dem Babcock'schen Verfahren 2192.  
**Milchfettbestimmungsverfahren** 2188.  
**Milchproben**, die zur Fettbestimmung  
 dienen, Conservirung derselben 2188.  
**Milchproducte**, Zusammensetzung 2187.  
**Milchprüfer** von Lister - Babcock  
 2193.  
**Milchsäure**, Abhängigkeit der Drehung  
 von der Drehung des Zuckers, aus  
 dem sie entstanden ist 2001; Spaltung  
 in die activen Componenten 723; in-  
 active, Gewinnung von Fleischmilch-  
 säure durch Gährung derselben 2011.  
**Milchsäuregährung**, Beziehungen zu  
 den Phosphaten und zum Casein  
 2010; Einfluß der Mineralgifte 2011.  
**Milchsäureglucosid** 864.  
**Milchsterilisirung** 1995.  
**Milchuntersuchungsmethoden**, ihre Ver-  
 wendung für die Praxis 2189.  
**Milchzucker**, Constitution 863.  
**Mikadobraun** 1084.  
**Mikadoorange** 1084.  
**Mikroben**, essigbildende 2007.  
**Mikrochemische Analyse** der gestein-  
 bildenden Mineralien 2044.  
**Mikrogaslampe** als Sicherheitsbrenner  
 254.  
**Mineralien**, künstliche 283.  
**Mineralöl**, Nachweis und Bestimmung  
 von Neutralfett in demselben 2156;  
 qualitativer Nachweis von fettem  
 Oel in demselben 2155.

- Mineralöle, schwere, und Vaselineöle, Raffiniren 618; und Harzöle, Löslichkeit derselben und der Mischung beider in Aceton 2152.
- Mineralphosphate, neue seltene 350.
- Mineralsäuren, Fabrikation 443; Nachweis derselben neben organischen Säuren durch Farbenreaction 2048.
- Mineralschmieröle, Bestimmung der Asche 2157.
- Mineralwässer, eisenhaltige 290.
- Minervit 351.
- Minimalgebläse 255.
- Mischkrystalle von Salmiak und Eisenchlorid 119.
- Mittelmeer, östliches, chemische Untersuchungen 292.
- Mörtel 467.
- Mohnöl, Constanten 2173.
- Molekulardruck 26.
- Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol, kryoskopische 90.
- Molekularrefraction Stickstoff enthaltender Substanzen 607; und Dispersion 42.
- Molekularvolumen einiger Borverbindungen 28.
- Molekularvolumina gelöster Alkalisalze und Säuren und deren Beziehungen zu dem Atomvolumen 63.
- Molkereiprodukte, Analyse 2189.
- Molybdän 572; Atomgewicht 13; Darstellung im elektrischen Ofen 201; Einwirkung verschiedener Gase 572; Darstellung aus seinen Alkali- oder Erdalkaliverbindungen 564.
- Molybdänmetall, Darstellung 572.
- Molybdänoxychlorid 572.
- Molybdänphosphorsäure, Färben mit Reduktionsproducten 580.
- Molybdänsäure 435, 577; Einwirkung auf Natronphosphate 578; Einwirkung auf die Phosphate des Kaliums und Natriums 576; Verhalten gegen Oxalsäure 434.
- Molybdänsäuren, Einwirkung von Haloidsäuren in Gasform 574; complexe Säuren mit Titansäure und Zirkonsäure 580.
- Molybdänsaures Ammoniak und Phosphorsäure, Darstellung eines blaufärbenden Farbstoffes 580.
- Molybdänschweflige Säure 581.
- Molybdänselenige Säure, Einwirkung von seleniger Säure 575.
- Molybdänsulfochlorid 573.
- Molybdänverbindungen, lichtempfindliche 135; photochemisches Verhalten 133.
- Molybdänylchlorid, Einwirkung von Ammoniakgas 573.
- Molybdate, Verbindung mit schwefliger Säure 581.
- Morindon 1593.
- Morphin, Bestimmung im Opium 2252, 2253; Constitution 1654; Drehungsvermögen der Salze in verdünnten Lösungen 64.
- Morphinsulfat, Darstellung 1655.
- Morphiumlösungen, wässrige 1655.
- Moschus, Geschichte des künstlichen 1029; künstlicher, Herstellung 1085.
- Moste, polarimetrische Untersuchung 2163; und Weine des preussischen Weinbaugebietes, Zusammensetzung 2160.
- Motochemie oder Stereochemie 604.
- Mucin, Farbenreactionen 1978.
- Mucinsubstanz im Hühnereweiss 1978.
- Mungistin aus Rubia sikkimensis 1593.
- Murexid, Bildungswärme 967, 986.
- Muscarin 951.
- Muskeln, stickstoffhaltige Säure derselben 1985.
- Mutterkorn, Nachweis 2259.
- Myricylalkohol 656.
- Myristamidoxim 928.
- Myriston 834.
- Myrosin, Vorkommen in Limnantheen und Resedaceen 2022.
- Nadelholztheer, russischer, Zusammensetzung 1168.
- Napellin 1601.
- Naphtachinon, Reduction 1470.
- Naphtalaldehydsäure 1515.
- Naphtalidomesophenylphennaphtacridin 1814.
- Naphtalin, Abkömmlinge 1092; Einwirkung von Diazobenzolchlorid 1049; Einwirkung von Malonylchlorid 1485; Einwirkung von Sulfurylchlorid 1025; Periderivate 1073.
- Naphtalincarbonsäure 1340.
- Naphtalinderivate, Bildung aus Dehydracetsäure 1223; und Pyridinderivate, Verhalten im thierischen Stoffwechsel 1745.
- Naphtalindioxim 1389.
- $\alpha$ -Naphtalindioximanhydridcarbonsäure 1389.
- Naphtalinindigo 1383.
- Naphtalinpolysulfosäuren, Herstellung 1093.

- Naphtalinsulfinsäuremethylester 1087.  
 Naphtalinsulfinsäuren 1092.  
 Naphtalinsulfocchlorid, Einwirkung von Methylalkohol 1092.  
 Naphtalinsulfonsäureäthylester 1087.  
 Naphtalinsulfonsäuremethylester 1087, 1092.  
 Naphtaloxim 1361.  
 Naphtalphenylhydrazon 1361.  
 Naphtalsäure und ihre Derivate 1360; Oxydation 1359.  
 Naphtaöle, Einfluß der Stärke der Säure auf die photometrischen Eigenschaften derselben 618.  
 Naphtaproducte, sogenannte alkalische Probe 2153.  
 Naphtazin 1896; Jodmethylat 1897.  
 Naphteurhodol 1895.  
 Naphtindole 1899.  
 Naphtochinon 1514.  
 Naphtoessäure 1076.  
 Naphtofluoran 1385.  
 Naphtohydrochinon, Monosulfosäure 1221.  
 Naphtol 1199; Condensation mit Chloral 1077; Darstellung 1199; Krystallform 1200.  
 $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol, Unterscheidung 1199.  
 Naphtolaminsulfosäuren, Gehaltsbestimmung 2232.  
 Naphtolazotolunitril 1919.  
 Naphtolazotolulylsäure 1919.  
 Naphtolcarbonsäure 1341; Constitution der bei  $216^{\circ}$  schmelzenden 1342; vom Schmelzpunkt  $216^{\circ}$  1343.  
 $\alpha$ -Naphtoldisulfosäure, Darstellung 1206.  
 Naphtolsulfosäure, Darst. 1199, 1204.  
 Naphtolsulfosäuren, Bildung aus Naphtylaminsulfosäuren 1199.  
 Naphtoltrisulfosäuremonamid, Darstellung aus Naphtalintrisulfosäure 1204.  
 Naphtonitrile, Verseifung mit Schwefelsäure 996.  
 Naphtophenazin 1148, 1896.  
 Naphtophenazinoxid 1895.  
 Naphtosolol 1319.  
 Naphtosolole, Derivate 1318.  
 Naphtolsulfonsaures Calcium, Krystallform 612.  
 Naphtolsulfonsaures Kupfer, Krystallform 612.  
 Naphtursäure 1746.  
 Naphtyläther, Substitutionsproducte 1200.  
 Naphtylamin, Einwirkung von Formaldehyd 1084; Einwirkung des Lichtes auf die damit präparierten thierischen Fasern 1144.  
 $\alpha_1$ -Naphtylamin-disulfosäure, Darstellung 1206.  
 Naphtylamin-disulfosäure, Darstellungsweise aus Acet- $\alpha$ -naphtalid oder  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -Acetnaphtylamin-disulfosäure 1142; und Naphtoldisulfosäure, Darstellung 1205; und Naphtoldisulfosäure, Herstellung einer Mischung 1204.  
 Naphtylaminsulfosäuren, Gehaltsbestimmung 2232.  
 Naphtylazobromnitroäthan 1931.  
 Naphtylazonitroäthan 1930.  
 Naphtylazonitrosnitroäthan 1930.  
 Naphtyldimethylpyrimidin 1866.  
 Naphtyldiphenylmaleinimid 1361.  
 Naphtyldisulfoxid 1087.  
 Naphtyldisulfoxyde 1092.  
 Naphtylendiaminsulfosäure, Darstellung 1160.  
 Naphtylendiazosulfid 1917.  
 Naphtylmethylsulfone 1092.  
 Naphtylphenylendiamin 1155.  
 Naphtylroth 1899.  
 Naphtylsulfonbromide 1092.  
 Naphtylsulfonjodide 1092.  
 Naphtyltetrahydrochinazolin 1851, 1854, 1855.  
 Naphtylthiotetrahydrochinazolin 1854, 1855.  
 Narcein 1411; Herstellung aus Handelsnarcein 1412.  
 Narceinoxim 1412.  
 Narceinoximanhydrid 1412.  
 Narceinphenylhydrazonanhydridchlorhydrat 1412.  
 Narceonsäure 1412.  
 Natrammonium, Einwirkung von Kohlenoxyd 439; Einwirkung von Sauerstoff 437.  
 Natrium 437; elektrolytische Darstellung 437; phosphoricum Natrium 2090.  
 Natriumacetat, Gewinnung aus den Mutterlaugen und Abfällen der Aufarbeitung von Esparto oder Alfa 682.  
 Natriumalkylat, Additionen 759.  
 Natriumaluminat 281.  
 Natriumamalgam und Chlor, Darstellung 446.  
 Natriumarsenit, Lichtempfindlichkeit 136.  
 Natriumbromacetat, Zersetzungsgeschwindigkeit 686.  
 Natriumcarbonat, Dichten verdünnter Lösungen 61; Isomorphie mit dem Natriumsulfit 122; Schmelzpunkt 98.  
 Natriumcarbonyl 439.

- Natrium-Cellulose-Xanthogenat 884.  
 Natriumchlorat, Darstellung 450.  
 Natriumchloridlösungen, Gefrierpunkte 81.  
 Natriumchromat, wasserfreies 568.  
 Natriumdichromat, Krystallform 569.  
 Natriumhydroxyd, Hydrate 84.  
 Natriumlithiumsulfat 455.  
 Natriummagnesiumchlorcarbonat 284.  
 Natriummalonsäureester, Einwirkung von gebromtem Alkylmalonsäureester 751.  
 Natriummetall, Titerstellung von Säuren mittelst desselben 2047.  
 Natriummolybdosenit 575.  
 Natriumoleat, Lichtempfindlichkeit 136.  
 Natriumoxalat, Lichtempfindlichkeit 136.  
 Natriumphenolat 1172.  
 Natriumplatincyannür 597.  
 Natriumplatodisulfoplatinat 598.  
 Natriumpropylat, Einwirkung von Jod 819.  
 Natriumpyrophosphat, neutrales, Verhalten von Schwefel 360.  
 Natriumsilicate, Lösungen, Einfluß der Zeit auf deren Constitution 400.  
 Natriumstannat, Darstellung 281.  
 Natriumsulfat in der Luft 451; magnetische Drehung 66; Schmelzpunkt 98; Uebersättigung 105.  
 Natriumsulfat beim Entwickeln 142; Isomorphie mit dem Natriumcarbonat 122; Lichtempfindlichkeit 136.  
 Natriumsulfonsäurephenylester 1197.  
 Natriumsulfoplatosat 598.  
 Natriumsulfovanadinat 586.  
 Natriumsuperoxyd 440; Anwendung in der Analyse 2042, 2043; Anwendung zur Wasseranalyse 2060; Einwirkung auf Ammoniak 329; Oxydation von Anilinbasen 1096.  
 Natriumuranat, neutrales, Krystallform 586.  
 Natron, directe Bestimmung mittelst der Bitartratmethode 2108.  
 Natronhydrat, elektrolytische Herstellung 443.  
 Natronwasserglas, Darstellung, Demonstration 281.  
 Nelkenöl und Pimentöl, Reactionen 2152.  
 Nef'sler'sches Reagens, Nachweis von Ammoniak 2086.  
 Neurinplatinchlorid 921.  
 Neutralfett, Nachweis und Bestimmung im Mineralöl 2156.  
 Neutralsalze, Einwirkung auf Säuren 226.  
 Niaouliöl, chemische Zusammensetzung 1562.  
 Nichin 1616, 1622; Einwirkung von Jodäthyl 1620.  
 Nickel 2129; Darstellung 563; Darstellung aus Nickel- und Kupfererzen 554; elektrolytische Bestimmung 2133; höhere Oxyde 2130; Legirung mit Eisen 546; Spectrum 149; Trennung von Zink und Blei durch Wasserstoffsuperoxyd 2144; Zerlegbarkeit und Atomgewicht 15, 16; und Blei, Trennung 2145; und Kobalt, Trennung 2130; und Kobalt, Trennung durch Nitroso- $\beta$ -naphthol 2131.  
 Nickelammoniumchlorid 410.  
 Nickelammoniumfluorid 409.  
 Nickelanalyse 2129.  
 Nickelcarbonyl, Eigenschaften 560.  
 Nickeldiammoniumsulfat 332.  
 Nickelgewinnung 555; aus armen nickelhaltigen Magnetkiesen 555.  
 Nickelhaltige Erze, Behandlung 554.  
 Nickelhaltiges Wasser, Wirkung auf Pflanzen 290.  
 Nickelhexametaphosphat 364.  
 Nickelkaliumcyanid, Einwirkung von Reductionsmitteln 561.  
 Nickellithiumchlorid 410.  
 Nickeloxydul, Verhalten bei hoher Temperatur 206.  
 Nickelphenylhydrazinsulfat 1943.  
 Nickelsalze, Reinigung von Kobalt 557.  
 Nickelsulfatdiamid 334.  
 Nickelsulfid, Oxydation 561; Abscheidung aus Nickelateinen 555, 556.  
 Nickelsulfophosphat 368.  
 Nickeltetracarbonyl, Structur 165; Molekularrefraction 42.  
 Nicotin 1767, 1772; Bestimmung im Tabak 2253; Constitution 1774; Trennung von Coniin 2253; Verhalten in seinen Salzen und die Einwirkung von Alkohol auf dieselben 1772.  
 Nicotiningehalt der Tabake, Bestimmung 2253.  
 Niederschläge, Bestimmung auf optischem Wege 273; oxydirbare, Trichter zum Waschen 250.  
 Niederschlagsmembranen, Permeabilität 48.  
 Nierenzellen, Eiweißkörper derselben 2034.  
 Nitramidanilidosalicylsäure 1326.  
 Nitranilin, Darstellung 1096; Einwirkung von Chinonen 1502.  
 Nitranilinazohydrochinon 1934.

- Nitranilsäure, Entstehung aus Dinitro-  
 brenzcatechin 1213.  
 Nitrate, jodometrische Bestimmung  
 2074; Stickstoffbestimmung in den-  
 selben 2072; und Chlorate, Bestim-  
 mung 2071.  
 Nitratpurpurekobaltkobaltnitrit 430.  
 Nitrification, Einfluss des Bodens 327.  
 Nitrile einiger Amine 907; dimoleku-  
 lare, chemisches Verhalten 1008;  
 Einwirk. von Schwefelsäureanhydrid  
 995; Verseifung 995.  
 Nitrite im Harn 2068; Reaction 2068.  
 Nitritreaction, Schäffer'sche, bei der  
 Untersuchung von Trinkwasser 2069.  
 Nitroacetonitril, Versuche zur Synthese  
 1004.  
 Nitroäthan 636.  
 Nitroäthoxydiphenylamin 1925.  
 $\alpha$ -Nitroalizarin, Darstellung 1522.  
 Nitroamidoazobenzolsulfosäure 1932.  
 Nitroamidoazoverbindungen 1932.  
 Nitroamidonicotinsäure 1757.  
 Nitroamidophenylmercaptan 1915.  
 Nitroamidotoluolsulfosäure 1791.  
 Nitroanilidotoluylsäure 1295.  
 Nitroazimidobutylbenzol 1191.  
 Nitrobenzaldehyde, Einwirkung von  
 $\beta$ -Naphthol und von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthyl-  
 amin auf Nitrobenzaldehyde 1414.  
 Nitrobenzaldoxim, Methyläther 1417.  
 Nitrobenzaldoxime 1430; isomere 1416.  
 Nitrobenzalnaphtylamine 1415.  
 Nitrobenzamaron 1492.  
 Nitrobenzil 1719; Dioxim 1719; Mon-  
 oxim 1719.  
 Nitrobenzimidazol 1711.  
 Nitrobenznitrotoluid 1162.  
 Nitrobenznitroxylid 1162.  
 Nitrobenzoesäuren, elektrolytische Re-  
 duction 1272.  
 Nitrobenzoesäuretrichloräthylester 649.  
 Nitrobenzol, Einwirkung auf Hydrazin-  
 hydrat 1938; elektrolytische Reduc-  
 tion 194, 1079; elektrolytische Re-  
 duction in Schwefelsäurelösung 1080;  
 Reduction zu p-Amidophenol 1080;  
 Umwandlung aus Anilin 1096.  
 Nitrobenzoldinaphtolmethan 1415.  
 Nitrobenzolisovaleriansäurealdehyd  
 1909.  
 Nitrobenzonitril 995, 1716.  
 Nitrobenzophenone 1459.  
 o-Nitrobenzoylameisensäure, Oxim 1716.  
 Nitrobenzoyldiazoamidobenzol 1924.  
 Nitrobenzoyldiazoamidotoluol 1924.  
 Nitrobenzoylengenol 1281.  
 Nitrobenzoylguajacol 1280.  
 Nitrobenzoylhydrazine, Darstellung  
 1937.  
 Nitrobenzsynaldoxim 1416; o-Methyl-  
 äther 1417.  
 Nitrobenztoluid 1162.  
 Nitrobenzxylyl 1162.  
 Nitrobenzylalkohol 1359.  
 Nitrobenzylallylamin 1865.  
 Nitrobenzylamin 1359.  
 Nitrobenzylamine, Einwirkung der al-  
 petrigen Säure und die dabei ent-  
 stehenden Nitrosamine 1859.  
 Nitrobenzylanilidophenylsulfon 1848.  
 Nitrobenzylbromanilin 1843, 1863.  
 Nitrobenzylbromformanilid 1863.  
 Nitrobenzylbromphenylnitrosamin 1860.  
 o-Nitrobenzyl-p-chloranilin 1849.  
 Nitrobenzylchlorformanilid 1862.  
 Nitrobenzylchlorphenylnitrosamin 1860.  
 Nitrobenzylformallylamin 1865.  
 Nitrobenzylformylnitranilin 1864.  
 Nitrobenzylidenamidotriphenylmethan  
 1146.  
 Nitrobenzylnaphtylamin 1851.  
 Nitrobenzylnaphtylnitrosamin 1861.  
 Nitrobenzylnitranilin 1864.  
 Nitrobenzylphenetidin 1864.  
 Nitrobenzylphenetylnitrosamin 1860.  
 Nitrobenzylphenylnitrosamin 1859.  
 Nitrobenzylphthalimid 1358.  
 Nitrobenzylsuccinimid 1359.  
 Nitrobenzyltoluidophenylsulfon 1848.  
 Nitrobenzyltoluylnitrosamin 1860.  
 Nitrobenzylverbindungen 1358.  
 Nitrobergapten 1405.  
 Nitrobromchinolin 1787, 1788.  
 Nitrobromisochinolin 1833.  
 Nitrobutan, secundäres 636, 637; ter-  
 tiäres 635, 636.  
 Nitrobutylphenyläthylaminidin 1191.  
 Nitrocarbanilidothiophenol 1915.  
 Nitrocellulose, Bestimmung des Stick-  
 stoffs in derselben 2066.  
 Nitrochinolin und seine Derivate 1790.  
 Nitrochloracetoluid 1293.  
 Nitrochlorchinolin 1782, 1783, 1785,  
 1786.  
 Nitrochlorstyrol 1337.  
 Nitrochlortoluidin 1293.  
 Nitrochlortolunitril 1293, 1294.  
 Nitrochlortoluylsäure 1294; Krystallo-  
 graphie des Magnesiumsalzes der 1297.  
 Nitrocoton 1581.  
 Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe  
 635, 1078.  
 Nitrodesoxybenzoin 1718; Oxim 1719.  
 Nitrodesoxybenzoinoxim 1718.  
 Nitrodiamidobutylbenzol 1190.

- Nitrodiazobenzolimide 1922.  
 Nitrodiazobenzolsulfat, Reaction mit Isoamylalkohol 1909.  
 Nitrodibenzoylphenylendiamin 1712.  
 Nitrodibenzylamin 1851.  
 Nitrodijodmesitylen 1055.  
 Nitrofluoropseudocumol 1059.  
 Nitroglycerin, Bestimmung im Dynamit 2160; Fabrikation 676.  
 Nitroheptan, secundäres 640; tertiäres 637.  
 Nitrohexan 641; tertiäres 637.  
 Nitrohydrochinon 1214.  
 Nitroisochinolin 1832, 1834.  
 Nitroisochinolinbenzylchlorid 1835.  
 Nitroisoeugenolglycolsäure 1310.  
 Nitroiodbenzoëssäure 1274; Jod- und Jodosverbindungen 1273.  
 Nitroiodobenzol 1064, 1070.  
 Nitroiodosobenzoëssäure 1274.  
 Nitroiodosobenzol 1062, 1064, 1069, 1070.  
 Nitroiodosobenzolacetat 1064.  
 Nitroiodosobenzolmonochromat 1064.  
 Nitroiodosotoluylsäure 1297.  
 Nitroiodtoluylsäuren 1297.  
 Nitrokörper, Bildung bei niedrigen Temperaturen 239.  
 Nitrokresol und Derivate 1186.  
 Nitrokupfer 495.  
 Nitrolsäure 643.  
 Nitromalonylguanidin 930.  
 Nitromethan 637; und seine Homologen 641.  
 Nitromethoxycumaroncarbonsäure 1406.  
 Nitromethylbenzenol-2 1186.  
 Nitronaphtalin, Nachweis in Mineralölen 2156.  
 Nitronaphtalindisulfosäure 1205.  
 Nitronaphtalinsulfosäure, elektrolytische Darstellung 196.  
 Nitronaphtolcarbonsäure 1344.  
 Nitronaphtosalol 1318; asymmetrisches 1319.  
 Nitronaphtylamin, Benzylidenverbindung des 1073.  
 Nitronononaphten, secundäres 638; tertiäres 638.  
 Nitrooctan, secundäres 640.  
 Nitroorthophosphorsäuretoluid 1125, 1126.  
 Nitrooxyazobenzolsulfosäure, Darstellung, Eigenschaften, Einwirkung von Ammoniak 1932.  
 Nitrooxyazoverbindungen 1932.  
 Nitrooxydiphenylamin 1925.  
 Nitroparaffine, Synthese 635.  
 Nitropentan, secundäres 637; tertiäres 636.  
 Nitrophenol 1096.  
 Nitrophenoldisulfosäure 1176.  
 Nitrophenole, deren Aether und correspondirende Halogenverbindungen, Einwirkung von Aethylendiamin 1100.  
 Nitrophenoleucalyptolmethan 1560.  
 Nitrophenolphthaleinsulfosäure 1382.  
 Nitrophenylazimidosalicylsäure 1326.  
 Nitrophenylcyanacrylsäure 1303.  
 Nitrophenylendiazosulfid 1916.  
 Nitrophenylglyoxyldicarbonsäure 1360.  
 Nitrophenylhydrazin 1722, 1777.  
 Nitrophenylhydrazonaceton 1777.  
 Nitrophenyljodidchlorid 1064, 1070.  
 Nitrophenylmethyloxybiazolon und Umsetzungsproducte 1722.  
 Nitrophenylsenföl 1201.  
 Nitrophenylsulfurethan, Oxydation 1201.  
 Nitrophenylurethan 1202.  
 Nitropropan, primäres 637; secundäres 636.  
 Nitropyrazol 1685.  
 Nitrosalicylnitril 1717.  
 Nitrosalicylsäure 1717; Nitril 1717.  
 Nitrosalicylsäurenaphthyläther, asymmetrischer 1317.  
 Nitrosamine, Einwirkung von Harnstoff 1093; Entstehung durch Einwirkung der salpetrigen Säure 1859.  
 Nitrosite, Constitution 1220; Constitution der bei Addition von salpetriger Säure an ungesättigte Verbindungen entstehenden 1216.  
 Nitrosoäthoxydiphenylamin 1926.  
 Nitrosobenzoyl-Öcgoninäthylester 1643.  
 Nitrosobenzylhydroxylamin, isomere Benzylderivate des 1135.  
 Nitrosocampher, Umwandlung in Camphersäureimid 1536.  
 Nitrosocarpain 1610.  
 Nitrosoderivate 635; und Nitroderivate 635.  
 Nitrosodimethylamin, Einwirkung auf Hydrazinhydrat 1938.  
 Nitrosodimethylanilin, Einwirkung von Formaldehyd 1158; Einwirkung von Säurechloriden 1099.  
 Nitrosoecgoninäthylester 1643.  
 Nitrosoguanidin 928; Constitution 929.  
 Nitrosoisonichin 1620.  
 Nitrosomethoxyphenyldimethylpyrazolon 1702.  
 Nitrosonaphtol, Verwendung in der quantitativen Analyse und zur Trennung von Kobalt und Nickel 2131.  
 Nitrosonlechin 1620.  
 Nitrosoxylmethyglyloxim 821.  
 Nitrosoxynaphtoëssäure 1339.



- Nitrosophenol, Aether 1503.  
 Nitrosophenyläthyl-naphtylendiamin 1148.  
 Nitropropionsäureäthylester 688.  
 Nitrosotetrahydroisochinolin 1826.  
 Nitrostyrol 1139.  
 Nitrosylchlorid, Wirkung auf einige Olefine 644.  
 Nitrothymoläthyläther 1189.  
 p-Nitrotoluidin 1097; Einwirkung von Chinonen 1502.  
 Nitrotoluol, Einwirkung von Alkalien 1083.  
 Nitrotoluolsulfosäure, Einwirkung von Alkalien 1083.  
 Nitrotolylphenylamin 1901.  
 Nitrotolylphenylaminsulfosäure 1900.  
 Nitrotriäminkobaltnitrit 433.  
 Nitrotribenzylamin 1851.  
 Nitroverbindungen, Structur 1078; des Platins 598; und Stickstoffoxyde, Structur 635.  
 Nitroxanthrachinonfarbstoffe, wasserlösliche, Darstellung 1522.  
 Nitroxylaldiphenylmaleid 1362.  
 Nitroxylenol 1188.  
 Nomenclatur, chemische, Beschlüsse des internationalen Congresses 602.  
 Nononaphten, Nitrierung 638.  
 Nylon 834.  
 Nonylsäure aus Eruksäure 708.  
 Normalbuttersäureamyläther, Darstellung aus Olefinen durch Chlorzink 622.  
 Normale Buttersäure im Lanolin 713.  
 Normaloctan, Nitrierung 640.  
 Normal-Propylchlorid, Verhältniß der specifischen Wärmen 22.  
 Nuclein, vegetabilisches 1985.  
 Nucleinbasen 1983, 2248; Verbreitung in den thierischen Organen 2033.  
 Nucleine, Aufnahme im thierischen Organismus 2033; im Moorboden 2082.  
 Nucleinsäure 1984, 1985.  
 Nucleinstoffe, Einwirkung von eiweißverdauenden Fermenten 1986.  
 Nukleohiston der Leukocyten 2035.  
 Nukleoproteid der Leukocyten 2035.  
 Nylander'sche Probe 2210.  
 Octobromoctan 626.  
 Octochlorinden 1458.  
 Octochlorketohydrinden 1457.  
 Octohydrodimethylnaphtalin 1224.  
 Octohydro-1,8-naphthyridin 1823.  
 Octohydronaphtyridon 1825.  
 Octohydronicotin 1773.  
 Octomethyltetramidophenylacridin 1819.  
 Octonaphtylalkohol, Essigsäureester 1019; Reactionen 1018.  
 Octonaphtylen, Reactionen 1018.  
 Octylamin 640.  
 Octylester der activen Glycerinsäure, Dichte und Drehung 43.  
 Octylglycerinsäureester 742.  
 Oele 714; Analyse 2177; Ester ätherischer 1523; fette, Oxydation 719; fette, Raffiniren 618; Methoden der Prüfung 2172; trocknende, Technologie 719; Untersuchung 2173; vegetabilische, Prüfung 2173; Verbesserung 718; Verseifen 718.  
 Oelgas, Verwendung bei Auerlicht 615.  
 Oelsäure im Lanolin 715; Structur 706; Trennung von Stearin- u. Palmitinsäure 2177.  
 Oenanthaldoxim, festes 1414.  
 Oenanthylsaures Silber, Calcium, Baryum, Löslichkeit 690.  
 Oktan, kritische Größen 25.  
 Olefine, Verbindung mit Chlorzink 621.  
 Oleinsäure und Eruksäure, Einwirkung von saurem Natriumsulfat und schwefliger Säure 742.  
 Oleo de Tamacoaré 716.  
 Oleole 1567.  
 Olivenextraction, Rückstände 2028.  
 Olivenöl, Nachweis von Baumwoll-samenöl 2181; Prüfung 2172; Prüfung auf Sesamöl 2184; Verfälschung 2181.  
 Opianaldehydsäure, Einwirkung von Ammoniak und Hydrazin 1939.  
 Opiansäure-Aethyläther 1399.  
 Opiazinverbindungen 1939.  
 Opiazon 1939.  
 Opium, Bestimmung des Morphins in demselben 2252, 2253.  
 Orchideen, Riechstoffe 1563.  
 Orcin, Bildung aus Dehydracetsäure 1223; und Resorcin, Umwandlung der Ketochloride in B-Pentenderivate 843; Farbstoff aus 1221.  
 Orcinphthaleinanilid 1381; Dimethyläther 1382.  
 Organische Chemie 602.  
 Organische Substanzen, Bestimmung

Oberfläche von van der Waals für Gemische von Kohlensäure und Chlormethyl 23.

Occlusion von Gasen 13.  
 Octoacetat 884.

- durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure 2150.
- Organometallverbindungen der aromatischen Reihe 1974.
- Orthoameisensäureäthylester 681.
- Orthophosphat, Gewinnung 365.
- Orthophosphorsäureäthylanilid 1127.
- Orthophosphorsäurenaphthalid 1126, 1127.
- Orthophosphorsäuretoluid 1124, 1125.
- Oscin 1607.
- Osmium 591, 592; metallisches 592.
- Osmiumbromide 594.
- Osmiumchloride 594.
- Osmiumjodid 595.
- Osmiumrückstände, Verarbeitung 592.
- Osmiumsäure 593.
- Osmotischer Druck 46, 47, 48.
- Ost'sche Kupferlösung, für Zuckerbestimmung 1978.
- Ovomucoid 1978.
- Oxäthyl- und Vinylverbindungen 1663.
- Oxäthylbrucinjodid 1663.
- Oxäthylmethylphenylpyrazolon, Darstellung 1700.
- Oxäthylstrychninverbindungen 1663.
- Oxäthylsulfinsäure 679.
- Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelacton 679.
- Oxäthylsulfonmethylen-sulfinsäure, Bildung durch Verseifung von Trimethylendisulfon 678.
- Oxäthylsulfonmethylen-sulfinsäurelacton 678.
- Oxäthylsulfonmethylen-sulfosäurelacton 678.
- Oxalate bei Kalksucht der Seidenraupen 748.
- Oxalbrombuttersäure 777.
- Oxalendianilidoxim, Darstellung 1121.
- Oxaleessigamylester 738.
- Oxaleessigester, Einwirkung von Benzaldehyd 1403.
- Oxaleessigsäureäthylmethylester 738.
- Oxaleessigsäureester 738.
- Oxaleessigsäuremethylester 738.
- Oxalotitansäure 748.
- Oxalozinnsäure 748.
- Oxalsäure, Doppelsalze 749; Verbindungen mit Titan- und Zinnsäure 748; Verhalten gegen Wolfram-, Molybdän- und Vanadinsäure 434; Zersetzung durch Wärme in Gegenwart von Ferrisalzen 228; und Cellulose, combinirte Darstellung 748.
- Oxalsäureäthylester, Condensation mit Methylcyanid 956.
- Oxalsäureester, Condensation mit Acetonitril 957.
- Oxalsäurelösungen, Zersetzung 749.
- Oxalursäure, Bildungswärme 964, 966; Phenylhydrazide 1945.
- Oxalursäures Ammonium, Bildungswärme 967.
- Oxalursäures Kalium, Bildungswärme 967.
- Oxalylamidovaleriansäure 976.
- Oxalylguanidin 930.
- Oxalylhydrazin, Darstellung 1937.
- Oxalylmalonyldiureid 984; ein neues 977.
- Oxalylverbindungen 1944.
- Oxamidodiacetonitril 957.
- Oxaminsäure, Bildungswärme 964, 967.
- Oxaminsäurephenylhydrazid 1945.
- Oxaminsäures Kalium, Bildungswärme 967.
- Oxamsäuren 976.
- Oxanilid, Dioxim 1007; p-Disulfosäure 1484.
- Oxazinderivate, Synthese durch Condensation von o-Amidophenol mit Oxychinonen 1835.
- Oxazolen aus Benzoin und Nitrilen 1721.
- Oxazoline 1289.
- Oxim,  $C_6H_5NOH$  639.
- Oximäther 834.
- Oxime, neue 834; Theorie 605; cyclischer Ketone 1550; Molekularrefraction 607.
- Oximhyperoxyde, Constitution 1218.
- Oximidobenzoylsalicylaldoxim 1424.
- Oximidosäuren, Einfluss der alkoholischen Radicale auf die Beständigkeit einiger innerer Anhydride von 1336.
- Oximidverbindungen, Umlagerung 1135, 1482.
- Oxyachroglobin 1981.
- Oxyäthylmethylsulfon, Bild. aus Oxyäthylsulfonmethylen-sulfinsäure durch Barytwasser 678.
- Oxyäthylsulfonäthylensulfinsäure aus Diäthylendisulfon durch Verseifung 679.
- Oxyäthylsulfonäthylensulfosäure 679.
- Oxyäthylsulfonäthylensulfosäurelacton 679.
- Oxyanthrachinolinchinon 1810.
- Oxyazotetrazolnatrium 1734.
- Oxyazoxazindicarbonester 739.
- Oxybehensäure 726; aus Chlorbrassidin 708.
- Oxybenzaldehyd im Xanthorrhoeaharz 1570.
- Oxybenzoesäuren, gechlorte, Darstellung 1328.

- Oxybenzoylhydrazine, Darstellung 1937.  
 Oxybenzylbenzamid 1858.  
 Oxybenzylidenamidophenol 1177, 1184.  
 Oxybenzylidenamidotriphenylmethan 1146.  
 Oxybenzylidenbenzhydrylamin 1108.  
 Oxybenzylidenbromnaphthylamin 1105.  
 Oxybenzylidennaphthylamin 1105.  
 Oxybenzylidenphenetidin 1184.  
 Oxybiazole 1722.  
 Oxybiazolonderivate 1724.  
 Oxybrassidinsäure 712; aus Behenol-säure 711; Hydrazid 713.  
 Oxybrassidinsäureoxim 712.  
 Oxybrassidinsäureoximäthylester 712.  
 Oxybrommethylpyroschleimsäure 1673.  
 Oxybuttersäure, Dianhydrid 722; Verhalten im Organismus 723.  
 Oxycarbonsäuren, Jodverbindungen 1176.  
 Oxycellulose 887.  
 Oxycellulosen 885.  
 $\gamma$ -Oxychinaldin- $\beta$ -carbonsäure 1778.  
 Oxychinolin 1801; Oxydation 1803.  
 Oxychinoline 1800.  
 Oxychinolinäthoxydhydrat 1801.  
 Oxychinolinbromäthylat 1800.  
 Oxychinolinchlorbenzylat 1801.  
 Oxychinolinjodmethylat 1801.  
 Oxychinolinmethoxydhydrat 1802.  
 Oxychlorstyrol 1140, 1338.  
 Oxychrysazin, Oxydation 1520.  
 Oxyde, graphochemisches System 282.  
 Oxydialkylamidobenzophenone, Darstellung von Aethern 1460.  
 Oxydimethylpyridoncarbonsäureäthylester 774.  
 Oxydimethyltetrahydronaphtylpropion-säuren 1372.  
 Oxydimethylxanthon 1464.  
 Oxydinitrophenyliisocyanat 1185.  
 Oxydinitrophenyl-phenylharnstoff 1185.  
 Oxydinitrophenylurethan 1185.  
 Oxyhämatin 1980.  
 Oxyhämoglobin, Darstellung aus Oxyhämaminsäure und einer Albuminoid-substanz 1980; Dissociation 215.  
 Oxyhexahydro-p-cymol 1549.  
 Oxyhippursäurephenylester 1263.  
 $\alpha$ -Oxyhydrinden 1454.  
 Oxyisocapronamid 786.  
 Oxyisocapronsäure 786.  
 Oxyisochinolin 1833.  
 Oxyjecorinsäure 721.  
 Oxyketodihydropyridindicarbonsäure-Aethyläther 1743.  
 Oxyketone, aromatische, Synthese 1458.  
 Oxylepudin 1870.  
 Oxyleucotin 1582.  
 Oxylylcarbonsäure 812.  
 Oxymalonsäure 984.  
 Oxymesitendicarbonäthersäure 724.  
 Oxymethylenacetessigester 730.  
 Oxymethylenacetylaceton 730.  
 Oxymethylencampher 1439; Anhydrid 1439; Modificationen seines Benzoats 1438; Phenyl- und Methylester desselben 1439.  
 Oxymethylenderivate des Acetessig-äthers, des Acetylacetons und des Malonsäureäthers 730.  
 Oxymethylenglutaconsäuredimethylester 779.  
 Oxymethylenglutaconsäuretrimethylester 778.  
 Oxymethylenverbindungen, ihr Verhalten 1438.  
 Oxymethylpyroschleimsäure 1673.  
 Oxymethylterephthalsäure 812.  
 Oxymethyltoluchinolin-carbonsäure 1778.  
 Oxynaphtindon 1899.  
 Oxynaphtoedisulfosäure 1341, 1342.  
 Oxynaphtoëphosphorsäure 1340.  
 Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid 1340.  
 Oxynaphtoëssäure 1338; vom Schmelzpunkt 216° 1339; Constitution 1341.  
 $\beta$ -Oxynaphtoëssäureanilid 1343.  
 Oxynaphtoëlsulfosäure 1340, 1341.  
 Oxynaphtophenazine 1895.  
 Oxynormalcapronsäure 946.  
 Oxyentamethencarbonsäure 702.  
 Oxyentinsäure, Identität mit Mesacon-säuren 695.  
 Oxyphenonaphtoxanthon 1463.  
 Oxyphenylacrylamid 960.  
 Oxyphenylcumarine, Darstellung 1398.  
 Oxyphenylglyoxylsäure 1026.  
 Oxyphenylurethane, Darstellung der Acetyl- bzw. Propionylverbindungen 1184.  
 Oxyphtalsäuren 1341.  
 Oxypropyl-propylaldehyd, Propylalkohol desselben 820.  
 Oxyssäuren, Spaltungsproducte 778, 781.  
 Oxyantogenensäure, Anhydridbildung, Destillation 1373.  
 Oxyapartein 1660.  
 Oxystyrol 1139.  
 Oxytetrahydronaphtylamin 1039.  
 Oxytetrinsäure, Identität mit Mesacon-säuren 695.  
 Oxyvitinsäure, Darstellung 1399; Einwirkung von Diazobenzolchlorid 1935.

- Oxyvitinsäureäthyläther 1400.  
 Oxyvitinsäurediäthyläther, Darstellung 1399.  
 Oxyvaleriansäure 944, 1752.  
 Oxyxanthon 1463.  
 Oxyxanthone, Constitution 1463; Darstellung aus den Salolen mehrwerthiger Phenole 1463.  
 Oxyxanthonmethylläther 1465.  
 Ozon im periodischen Systeme 16.  
 Ozonbildung aus Sauerstoff 288; Einfluß der Temperatur 287, 288; industrielle 290; Schnelligkeit 209.
- Palembangbenzö 1569.  
 Palladium 591; Atomgewicht 16; thermoelektrische Eigenschaften 166.  
 Palladiumsulfide 591.  
 Palmitamidin 928.  
 Palmitamidoxim 928.  
 Palmitinsäure, Abbau durch Behandlung der Silbersalze mit Jod 680; Trennung von Oelsäure 2177; im Lanolin 715.  
 Palmitinsäurepentadecylester 680.  
 Palmitinsäures Blei, Löslichkeit in Aether 720.  
 Palmkernöl, Nachweis der fremden Fette 2172.  
 Palmöl, Reinheitsprüfung 2182.  
 Pandermitt, Analyse 2096.  
 Pannaextract, Bestandtheile 2027.  
 Papaveraceenalkaloide 1610, 1655.  
 Papaverinäthylbromid 1766; krystallographische Untersuchung 1895.  
 Papaverinsäure, Einwirkung von Jodmethyl 1765; Methylbetain derselben 1765.  
 Papaverinsäuremethylester 1765.  
 Papier, Nachweis von Metalltheilen 2280.  
 Paprikapfeffer, Untersuchung 2264.  
 Parabansäure, Bildungswärme 964, 966.  
 Parachloralose 866.  
 Parachloralsäure 867.  
 Paradextran, Kohlehydrat im Steinpilz 895.  
 Paraffin und Schmieröl, Nachweis in dem Druckdestillat des Fischthrans 616.  
 Paraffinbestimmung im Braunkohlentheer 2156.  
 Paraffine, Darstellung von Köhnlain 613; und Paraffinderivate, thermische Ausdehnung und specifisches Volumen 31.
- Parafuchsin 1242; und seine Homologen 1242, 1243.  
 Paraldehyd, Oxydation mit Salpetersäure 822.  
 Paramannan 882.  
 Pararosanilinsulfosäure 1254.  
 Parasaccharin 789; Bildung durch Zersetzung von Galaktose 854.  
 Parasaccharinsäure 788.  
 Pelargonsäure aus Behenolsäure 710; aus Oxybrassidinsäure 712.  
 Pelargonylaminotrisikaidekansäure 712.  
 Pellagra, Aetiologie derselben 2020.  
 Pelletierin, Bromirung des Hydrobromids 1812.  
 Penangbenzö 1569.  
 Pentaacetylgluconsäurenitril 860.  
 Pentaallylen, Bildung aus Aceton 1031.  
 Pentabromacetylaceton 783.  
 Pentabromresorcinbenzein 1387.  
 Pentabromresorcinphenylacetatein 1388.  
 Pentachloracetone 828.  
 Pentachlorbutencarbonsäure 701.  
 Pentachlorbutin 701.  
 Pentachlororcin 841; Einwirkung von Chlorkalk auf die daraus entstehenden Säuren 840; Ketonsäuren 843.  
 Pentachloroxyketoindein 1456.  
 Pentachlorpropan 626.  
 Pentachlorresorcin, Ketonsäuren 843; Zersetzung durch Chlorkalk 838.  
 Pentadecylalkohol 680.  
 Pentaerythrit 659.  
 Pentaglycerin 659.  
 Pentaglyceryltriacetat 659.  
 Pentaglyceryltribenzoat 659.  
 Pentamethen (Cyklopentan) 653.  
 Pentamethencarbonsäuren 702.  
 Pentamethenylalkohol und seine Derivate 653.  
 Pentamethenylamin 653.  
 Pentamethenylbromür 653.  
 Pentamethenylene, Darstellung 623; und sein Dibromür 623.  
 Pentamethenylenebromid, Darstellung 623.  
 Pentamethenyljodür 653.  
 Pentamethylbenzol, Einwirkung von Sulfurylchlorid 1025.  
 Pentamethylen-carbonsäure 703.  
 Pentamethylenderivate, neue Bildungsweise 796.  
 Pentamethylendibromid 703.  
 Pentamethylen-dicarbon-säure 703.  
 Pentamethyliretol 1575.  
 Pentamidobenzol, Oxydation 1508.  
 Pentan, kritische Größen 25; ther-

- mische Ausdehnung und Molekularvolumen 32; Verdampfungswärme 36.  
 Pentaerythritol 1811.  
 Pentaphenylpyridin 1491.  
 Pentenderivate, Ueberführung in Indenderivate 1454.  
 Penthiazoline 1287.  
 Pentosan in Kaffeebohnen 895.  
 Pentosane in den Pflanzen 904; Bestimmung in den Vegetabilien durch Destillation und Salzsäure 2221.  
 Pentose aus Traubenzucker 860.  
 Pentosen, Acetyl- und Benzoylderivate 852; Bild. durch den Assimilationsproceß 851; lösliche, in den Pflanzen 851.  
 Pepsin 2256.  
 Pepton, Molekulargewicht 1987.  
 Peptone, Diffusion 1988; Reinigung 1988.  
 Perchloracetylacrylsäure 840.  
 Perchlorameisensäureäthyläther und Perchloressigsäuremethyläther 687.  
 Perchloranilidoketoinde 1456.  
 Perchlorbenzol 630.  
 Perchlorbutin 630.  
 Perchlorinden 1456.  
 Perchlorketohydrinden 1455.  
 Perchlorketoinde 845, 1455, 1456.  
 Perchlornaphtalin, Darstellung eines beizenfärbenden Farbstoffs daraus 1072.  
 Perchlortoluidoketoinde 1456.  
 Perchlorvinylbenzoesäure 1457.  
 Pereirin 1660.  
 Pereiroalkaloide 1660.  
 Perforirapparat 263.  
 Peribromnaphtol 1073.  
 Peribromnaphtylamin 1073.  
 Peridibromnaphtalin 1073.  
 Peridibromnaphtalinsulfamide 1073.  
 Perinitrobrornaphtalin 1073.  
 Perioden von Mendelejeff und von Lothar Meyer 16.  
 Periodisches System 17.  
 Periodische Tafel der Elemente 17.  
 Perpolybdänsäure 582; und Perpolybdate 581.  
 Perpolybdate, Molekulargewicht 315.  
 Peroxyde und Doppelhaloide 409.  
 Persulfate, Molekulargewicht 315.  
 Perubalsam, Prüfung 2243.  
 Peruresinotannol 1567.  
 Petroleum, californisches, Untersuchung 615; Verwendbarkeit in der Gasanalyse 2050.  
 Pfeffer, Analyse 2264.  
 Pfeffersorten, Gehalt an Cellulose und Stärke, sowie an wasserlöslichen Aschenbestandtheilen und Phosphorsäure 2025.  
 Pfeilgift der wilden Stämme von Malaka 1662; Glucosid in demselben 1570.  
 Pferdefleisch, Nachweis 2261.  
 Pflanzenchemie 2021.  
 Pflanzenfarbstoffe, violette, Bildung 1596.  
 Pflanzenfasern 885.  
 Pflanzensäuren 1598.  
 Pharmaceutische Chemie, neuere Entwicklung mit besonderer Berücksichtigung der synthetisch gewonnenen Heilmittel 608.  
 Phenacetin, Prüfung 2232.  
 Phenacetylaceton-Guanidin 972.  
 Phenacetyldihydrotriazin 1857.  
 Phenacylbenzylamin 1884.  
 Phenacylbenzylamine, Bereitung 1885.  
 Phenacylbenzylaminsalze 1886.  
 Phenacylbromid, Einwirk. von Benzylamin 1884.  
 Phenacyldesoxycuminoïn 1488; Phenylhydrazon 1489.  
 Phenacyldesoxypiperonoin 1488.  
 Phenäthyldihydrotriazin 1855.  
 Phenansyldihydrotriazin 1857.  
 Phenanthramidobutylphenazin 1190.  
 Phenanthren als kryoskopisches Lösungsmittel 89.  
 Phenanthrenchinon, Reduction 1469.  
 Phenanthridin, Oxydation mit Kalbinitrat 1822.  
 Phenanthridinäthylhydroxyd 1823.  
 Phenanthridingruppe 1814.  
 Phenanthridinmethylhydroxyd 1823.  
 Phenanthridon 1821, 1822.  
 Phenanthridonjodäthylat 1823.  
 Phenazin, Perjodide 1899.  
 Phenazon 1840.  
 Phenbenzoyldihydrotriazin 1858.  
 Phenbenzoyldihydrotriazin 1857.  
 Phenbromphenyldihydrotriazin 1857, 1860.  
 Phenchlorphenyldihydrotriazin 1856.  
 Phenidihydrotriazin 1855.  
 Phenidimethylbenzylidenmiazin 1870.  
 Phenidimethylmiazin 1868; salzsaures Salz 1868.  
 Phenetolcarbamid 1180, 1181.  
 Phenetyldihydrochinazolin 1864.  
 Phenetylketotetrahydrochinazolin 1854.  
 Phenetyltetrahydrochinazolin 1864.  
 Phenmethyläthylmiazin 1869.  
 Phenmethylbenzylmiazin 1870.  
 Phenmethylidihydromiazin 1867. ;

- Phenmethyldihydrotriazin 1855.  
 Phenmethyloxypropylmiazin 1869.  
 Phenmethyloxyimiazin 1868.  
 Phenmethylphenylmiazin 1869; Oxydation mit Chromsäureanhydrid 1870.  
 Phenmethylpropylmiazin 1869.  
 Phenmiazinderivate 1866, 1868; Synthese aus Acidyl-o-amidobenzylaminen 1866.  
 Phenocoll 927; Derivate 1182.  
 Phenocolloxaminsäure 1182.  
 Phenol, Einwirkung des Lichtes 293; Rothfärbung im Lichte 133, 1172.  
 Phenolate der Alkalien 1172; der Alkalien, wasserhaltige, Zusammensetzung und Constitution 1172.  
 Phenoläther, Verseifung mittelst Aluminiumchlorid 1168.  
 Phenolazonaphthylamin 1930.  
 Phenolbenzoylsalicylaldoxim 1425; o-Benzyläther 1425.  
 Phenole 2232; homologe 1193; polyvalente, Einwirkung von Aldehyden 1435; mit einem Atom Sauerstoff 1167; mit zwei und mehr Atomen Sauerstoff 1209; Bestimmung in roher Carbonsäure 2233; Nachweis 2232; Condensation mit Acetessigestern 1168; Einwirk. von Chlor 838, 841; Einwirk. von Schwefeldioxyd auf einige ihrer Natriumverbindungen 1197; substituierte, Halogenentziehung 1174; Jodverbindungen 1176; Synthese mittelst Acetessigester 1167; und Anthradichinone, Darstellung beizenfärbender Farbstoffe 1521; und halogensubstituierte Fettsäuren, Entstehung von Ketonen und Estern 1447.  
 Phenolphthalein, Dibenzyläther des 1377; Diphenylcarbamate des 1377; Derivate 1377; als Indicator 2048; Nitroderivate 1382; Oxim 1378; Reaction 1378.  
 Phenolphthaleinanilid 1381; Dimethyläther 1381.  
 Phenolphthaleinoxim, Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure 1380.  
 Phenolpikrat 1177.  
 Phenomauvein 1597.  
 Phenonaphthacridin 1821.  
 Phenoxymiazin 1868.  
 Phenoxypopylisobernsteinsäure 1751.  
 Phenoxypopylisobernsteinsäure-Aethyläther 1750.  
 Phenphenyldihydrotriazin 1856, 1860.  
 Phenphenylmiazin 1870.  
 Phenpropylamin 913.  
 Phenpropylthionaminsäure 913.  
 Phenpropylthionylamin 913.  
 Phentetrahydrodimethylmiazin 1869.  
 Phentolyldihydrotriazin 1856.  
 Phentriazin 1855.  
 Phenylacetylbenzoësäure, inneres Anhydrid des Oxims der 1336.  
 Phenylacetylmethtyltriazol 1728.  
 Phenylacridin 1818.  
 Phenylacrylamid 960.  
 Phenyläthénylamidoximbenzolsulfosäureäther 1088.  
 Phenyläthylacetamid, Condensation zu Isochinolinderivaten 1831.  
 Phenyläthylamin 1830.  
 Phenyläthylbenzamid 1831.  
 Phenyläthylmethylpyrazol, Umwandlung des Platinsalzes desselben beim Erhitzen 1689.  
 Phenyläthylen (Styrol), Verhalt. gegen Nitrosylchlorid 645.  
 Phenyläthylennitroschlorid, Verhalten gegen Nitrosylchlorid 645.  
 Phenyläthylformamid 1831.  
 Phenyläthylnaphtylendiamin 1148.  
 Phenyläthylthiocarbaminsäurephenyläthylamin 1108.  
 Phenyläthylthioharnstoff 1108.  
 Phenyläthylthionaminsäure 1107, 1108.  
 Phenylallylcarbinol 1236.  
 Phenylamidochinolin 1797.  
 Phenylamidoisoxazolondibromid 1010.  
 Phenylamidomethylsotriazol 1728.  
 Phenylamidonaphtol 1814.  
 Phenylamidonaphtolmethyläther 1815.  
 Phenylamidophosphorsäure 1966.  
 Phenylanilidopenthiiazolin 1141.  
 Phenylanthranilsäure 1816.  
 Phenylatonsäure 760.  
 Phenylazooxynaphtoësäure 1339.  
 Phenylbenzhydrylaminthioharnstoff 1109.  
 Phenylbenzimidophenyläther 1267.  
 Phenylbenzoylharnstoff 1485.  
 Phenylbenzyl-benzylimidothiazolin 1726.  
 Phenylbenzylphenylbenzenylamidin 1422.  
 Phenylbenzylphtalazon 1947.  
 Phenylbenzylpyrazolidin 1692.  
 Phenylbromdiketohydrinden 1478.  
 Phenylbromisoxazolone 1010.  
 Phenylbuttersäure 1335.  
 Phenylbutylthioharnstoff 974.  
 Phenylcamphelysemicarbazid 923.  
 Phenylcamphenylsulfharnstoff 923.  
 Phenylcamphersäure 764.  
 Phenylcarbazonocidin 1817.  
 Phenylcarboxytolylpropionsäure 1307.

- Phenylcholinol 1049; Synthese 1778.  
 Phenylchinovosazon 865.  
 Phenylchlordiketohydrinden 1478.  
 Phenylcinchoninsäure, Alkylderivate 1809.  
 Phenylcinchoninsäure - Jodmethylat 1809.  
 Phenylcinchoninsäure - Methylbetain 1809.  
 Phenyleitraconsäure 696.  
 Phenylcitraconsäureanhydrid, Entstehung aus Phenylitaconsäureanhydrid 696.  
 Phenylcyanacrylsäure 1300.  
 Phenylcyanacrylsäure - Äthyläther 1300.  
 Phenylcyanacrylsäureamid 1301.  
 Phenylcyanacrylsäure - Methyläther 1300.  
 Phenylcyanessigesterderivate 955.  
 Phenylidaphnetin 1398.  
 Phenylidesoxybenzolin 1299.  
 Phenylidamidomiazin 1842.  
 Phenylidazoimid, Bildung und Nitrierung desselben 1921.  
 Phenylidbenzylamidothiazol 1726.  
 Phenylidibrompropionylnitril 1301.  
 Phenylidibromthienylketon 1676.  
 Phenylidicarboxyphenylpropionsäure 1307.  
 Phenylidichlormiazin 1842.  
 Phenylidihydrodinitrophenazin 1894.  
 Phenylidihydroisochinolin 1831.  
 Phenylidiketohydrinden 1477.  
 Phenylidiketohydrindendioxim 1478.  
 Phenylidiketohydrindenessigsäure-Äthyläther 1478.  
 Phenylidiketohydrindenphenylhydrazon 1478.  
 Phenylidiketotetrahydrochinazolin 1853.  
 Phenylidimethylchinolythioharnstoff 1796.  
 Phenylidimethylpyrazol 1692; Reduction 1690.  
 Phenylidimethylpyrazolin 1690.  
 Phenylidimethylpyrimidin 1866.  
 Phenylidioxymiazin 1842.  
 Phenylidisulfid 1088.  
 Phenylidithiobiuret 1114.  
 Phenylidithiodimethylketuret 1117.  
 Phenylendiamine, Derivate 1154; Oxydation mit Natriumsuperoxyd 1096; und ihre Homologen, Condensation mit Benzidin, Tolidin und homologen Basen 1166.  
 Phenylendiaminsulfosäure, Darstellung 1159.  
 Phenylendiazosulfid, Homologe 1914; Substitutionsproducte 1915; und seine Umwandlungsproducte 1913.  
 Phenylendiazosulfidcarbonsäure 1917.  
 Phenylendidiphenylmaleinimid 1361.  
 Phenylendissigsäure 1038; und ihr Nitril, Darstellung 1357.  
 Phenylendiimidopropylmethylketon 1795, 1796.  
 Phenylennaphtylenäthylen - Chrysen 1045.  
 Phenylenthioharnstoff 1155.  
 Phenylenthionaminsäure 1105.  
 Phenylessigcarbonsäure 1038.  
 Phenylessigsäure, Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Phenylessigsäure - Methyläther, Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Phenylferrocyanwasserstoffsäure 1910.  
 Phenylglycinyllacetphenylhydrazid 1954.  
 Phenylglycinyllbenzylidenhydrazon 1954.  
 Phenylglycinyllphenylhydrazid 1954.  
 Phenylglyoxyicarbonsäure 1359.  
 Phenylglyoxyldicarbonsäure 1359.  
 Phenylglyoxylsäure 1812.  
 Phenylgruppe, Einführung in cyclische Verbindungen mittelst Diazobenzol 1048.  
 Phenylhydrazidoacetanilid 1954.  
 Phenylhydrazin, Derivate, Einwirkung von Isocyanphenylchlorid 1723; Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren 1944; Einwirkung auf Dinitrile 1010; Einwirkung von Formaledehyd 1094; Einwirkung auf Mono- und Dicarbonsäuren bei höheren Temperaturen 1943; für quantitative und qualitative Zuckerbestimmungen 2221; als Reagens auf Traubenzucker im menschlichen Harn 2210; Salze 1941; Verhalten zu Lactonen 1945.  
 Phenylhydrazinacetanilid 1955.  
 Phenylhydrazinderivate, unsymmetrische, neue Methode zur Darstellung 1954.  
 Phenylhydrazine, gechlorte 1950;  $\alpha$ -substituirte, Producte aus denselben 1985.  
 Phenylhydrazinverbindungen mit Metallsalzen der Magnesiumgruppe 1942.  
 Phenylhydrazochinaldin 1797.  
 Phenylhydrazocitrazinsäure 983, 1763.  
 Phenylhydrazone, stereoisomere 1959.  
 Phenylimidouracil 1842.  
 Phenylindol 1736.  
 Phenylindoxazen 1716; Bildung aus Jodbenzophenonoxim 1271; Darstel-

- lung 1721; Synthese aus o-Amidobenzophenonoxim 1703.  
 Phenylindulin 1899, 1900.  
 Phenylisoamylthioharnstoff 974.  
 Phenylisobutylthioharnstoff 974.  
 Phenylisocyanat, Einwirkung auf Stickstoff-Benzylbenzaldoxim 1421.  
 Phenylitaconsäure, Verhalten bei der Destillation 695.  
 Phenylitaconsäureanhydrid 695.  
 Phenyljodchromat 1063.  
 Phenyljodidchlorid 1060.  
 Phenylketooxybuttersäure 823.  
 Phenylketotetrahydrochinazolin 1853.  
 Phenylmerkaptothiazol 1725.  
 Phenylmethylacetylpyridonon 784.  
 Phenylmethyläthylpyrazol 1692.  
 Phenylmethylbenzoyltriazol 1729.  
 Phenylmethylbenzylbenzenylamidin 1423.  
 Phenylmethyldiketohydrinden 1478.  
 Phenylmethylnaphtylendiamin 1148.  
 Phenylmethyloxybiazoloncarbamid 1723.  
 Phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid 1723.  
 Phenylmethyloxychinolin 1870.  
 Phenylmethylphenylimidooxybiazolin 1724.  
 Phenylmethylpiperazon, Darstellung 1944.  
 Phenylmethylpyrazol 1689.  
 Phenylmethylpyrazolcarbonsäure 1691.  
 Phenylmethylpyrazolidin 1692, 1695.  
 Phenylmethylpyrazolidon 1695.  
 Phenylmethylpyrazolin 1695.  
 Phenylmethylpyrazolon 1698, 1699; isomeres 1699.  
 Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure 1698.  
 Phenylmethylpyrazoloncarbonsäureäther 1698.  
 Phenylmethyltriazol 1727.  
 Phenylnaphtalin 1041, 1049.  
 Phenylnaphtalin-carbonsäure - Chrysen-säure 1046.  
 Phenylnaphtaline, Darstellung 1041.  
 Phenylnaphtylamin, Einwirkung von Formaldehyd 1094.  
 Phenylnaphtylaminsulfosäuren, Darstellung 1145.  
 Phenylnaphtylendiamin 1148.  
 Phenylnaphtylenthioharnstoff 1148.  
 Phenylnitramindiazobenzolsäure 1911.  
 Phenylloxycarbonsäure, Lacton 1831.  
 Phenylloxychinolin 1778.  
 Phenylloxycarbonsäure 1335.  
 Phenylloxylharnstoff 917.  
 Phenylloxylamalsäure 1404.  
 Phenylloxyltoluchinolin 1778.  
 Phenylloxyltriazol 1729, 1955.  
 Phenylparaconsäure-Aethyläther 1404.  
 Phenylpenthiazolin 1287.  
 Phenylphenylpropylthioharnstoff 913.  
 Phenyl-phenylamido-phenylimidothio-biazolin 1724.  
 Phenyl-phenylimidooxybiazolin 1723.  
 Phenyl-phenylmethyloxybiazolonthio-carbamid 1723.  
 Phenyl-phenyl-phenylimidooxybiazolin 1724.  
 Phenylphosphorsäure 1966.  
 Phenylphthalazoncarbonsäure 1343.  
 Phenylpiperazon 1892; Methyl-, Aethyl-, Benzyl- und Benzylester 1893.  
 Phenylpropionsäure, Truxen 1044.  
 Phenylpropylamin 1137.  
 Phenylpyrazol 1687; Einwirkung von Natriumhypochlorit 1689; Reduction 1690.  
 Phenylpyrazoldicarbonsäure 1687.  
 Phenylpyrazolidoncarbonsäuren, Darstellung der drei möglichen 1693.  
 Phenylpyrazolidin 1691.  
 Phenylpyrazolidon 1695.  
 Phenylpyrazolidoncarbonsäure 1695.  
 Phenylpyrazolidindicarbonsäure 1687.  
 Phenylpyrazolidindicarbonsäureester 1687.  
 Phenylpyrazoloncarbonsäure 1695.  
 Phenylpyrazoloncarbonsäureäther 1698.  
 Phenylpyrazoloncarbonsäureäthylester 738.  
 Phenylpyrazoloncarbonsäuremethyl-ester 738.  
 Phenylpyrazoloncarboxylsäureäthyl-äther 1759.  
 Phenylpyridin 1049.  
 Phenylpyridoncarbonsäure 780, 781.  
 Phenylselenidbromid 1203.  
 Phenylselenoxyd 1203.  
 Phenylsulfid, Sulfosäure 1198.  
 Phenylsulfonäthylanilid 1123.  
 Phenylsulfonmethylanilid 1123.  
 Phenylsulfonoxysulfobenzid 1122, 1123.  
 Phenyltetrahydrochinazolin 1847, 1863, 1864.  
 Phenyltetrahydroisochinolylharnstoff 1827.  
 Phenyltetrahydroisochinolythioharnstoff 1827.  
 Phenyltetrahydropyrimidin 1866.  
 Phenylthiobiuret, Constitution 974, 1113.  
 Phenylthioharnstoff, Fixirmittel 143.  
 Phenylthiooxymiazin 1842.



- Phenylthiophen 1049.  
 Phenylthiotetrahydrochinazolin 1853.  
 Phenylthiouracil 1841.  
 Phenyltoluylendiamin 1901.  
 Phenyltolyl 1049.  
 Phenyltolylamin 1097, 1098.  
 Phenyltolylpropionsäure 1306.  
 Phenyltriazol 1955.  
 Phenylunterschweflige Säure von Stenhouse, ihre Nichtexistenz 1198.  
 Phenyluracil und analoge Verbindungen 1841.  
 Phenylvinylketon 1452.  
 Phenylxylylpropionsäure 1307.  
 Phenylzimmtsäure 1307.  
 Phenylzimmtsäuremethyläther 1308.  
 Phenylzimmtsäuremethylätherdibromür 1308.  
 Phloramin 1226.  
 Phloridzinzucker 855.  
 Phloroglucan 1581.  
 Phloroglucid 1581.  
 Phloroglucin 1226, 1581; Derivate 1225.  
 Phlorose 855; Identität mit d-Glucose 855.  
 Phoronensäure, Bildung aus Phoron 787.  
 Phosgen, aus Tetrachlorkohlenstoff, Darstellung und Oxydation des Chloroforms mit Chromsäure 631.  
 Phosphat, Bestimmung im Harn 2208.  
 Phosphate der Alkalien und Erdalkalien, Fabrikation 359; natürliche, Entstehung 350; Hydrolyse 348; Industrie 360; volumetrische Bestimmung 2087.  
 Phosphatkreide 359.  
 Phosphor 345, 2076; Bestimmung in Kohle und Coaks 2081; Bestimmung in der Phosphorbronze 2102; Bestimmung in siliciumhaltigem Stahl und in Roheisensorten 2078; Bestimmung im Stahl 253, 2078, 2079, 2080, 2118; Bestimmung in titanhaltigen Eisenerzen 2080; Bestimmung in den vegetabilischen Erden 2081; gelber, Bestimmung 2076; (gelber), Löslichkeit in Jodmethylen 634; rother 346; Gewinnung aus Phosphorwasserstoff 346; Kreislauf in der Natur 354; im Moorboden 355, 2081; und Schwefel, Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen und Schmelzpunkte der Gemenge 366.  
 Phosphoralbuminate 1977.  
 Phosphorbromid, Verbindung mit Bromid.  
 Phosphorite, colorimetrische Methode zur Analyse derselben 2088.  
 Phosphorluteowolframsäure 579.  
 Phosphormolybdänsäuren und ihre Salze 576.  
 Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid, Einwirkung auf aromatische Amine 1124.  
 Phosphorpentoxyd, Spectrum 150.  
 Phosphorsäure, Bestimmung 2086; Bestimmung in Eisenerzen 2080; Bestimmung in Schlacken 2077; Bestimmung nach Emmerton's Methode 2087; Bestimmung durch Titration des gelben Niederschlages mit Normalalkali 2087; reine, Darstellung 348; Dichten verdünnter Lösungen 61; elektrische Leitfähigkeit 348; lösliche, Extractionsapparat zur Bestimmung derselben 2082; Fehlerquelle bei der Bestimmung derselben mit Magnesiamixtur 2085; mafsanalytische Bestimmung 2089; quantitative Bestimmung 2089; Rührapparat bei der Fällung derselben 2083; Verhalten im Hochofenproceß 543.  
 Phosphorsäureanhydrid, reines, Darstellung 347.  
 Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumphosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode 2084.  
 Phosphorsäurelösung, Untersuchung 2085.  
 Phosphorsaures Kali als Dünger 358.  
 Phosphorsaures Magnesiumammonium, alkalimetrische Bestimmung 2088.  
 Phosphorsulfochlorid, Einwirkung auf aromatische Amine 1124.  
 Phosphor- und Metallverbindungen 1966.  
 Phosphorvergiftung 2076.  
 Phosphorwasserstoff, Einwirkung auf Selendioxyd 347; Einwirkung auf Silbernitrat 372; gasförmiger, Zersetzung 230; Oxydationsgeschwindigkeit 229.  
 Phosphorzinn, Analyse mit Hilfe von flüssigem Brom 2077.  
 Photochemie 129.  
 Photographie im Dienste der Chemie 145.  
 Photographien in natürlichen Farben 140.  
 Photolyt, neuer 133.  
 Photosantonin 1366.  
 Photosantonsäure 1366; Derivate 1369; Einwirkung von Chlorwasserstoff 1369.

- Phtalaldehydsäure, Einwirkung von Ammoniak und Hydrazin 1939.  
 Phtalaldehydsäurehydrazon, Jodmethylat 1838.  
 Phtalanil 1936.  
 Phtalazin 1839; Derivate 1836; Reduction 1839.  
 Phtalazon 1836, 1940.  
 Phtaleine 1375.  
 Phtaleinoxime 1379.  
 Phtalidderivate, Umlagerung in Abkömmlinge des  $\alpha, \gamma$ -Diketohydrindens 1476, 1477.  
 Phtalide, Spaltung durch kaustische Alkalien 1354.  
 Phtalimidopropylmalonsäureester, Reduction 1824.  
 Phtalocyanessigäther 1402.  
 Phtalodicyanessigäther 1403.  
 Phtalsäure, Verbindungen mit den Phenolen 1385.  
 Phtalsäureanhydrid, Condensation mit o-Phenylendiamin und o-Toluyldiamin 1154; Einwirkung auf p-Amidophenol und dessen Aether 1833.  
 Phtalsäurecumenoläther 1385.  
 Phtalsäurekresoläther 1386.  
 Phtalsäuren, hydrirte, Krystallographie 1346; Hydrirungswärme 1016.  
 Phtalylchlorid, Einwirkung auf Derivate des Phenylhydrazins 1957.  
 Phtalylidiphenylsulfocarbazon 1958.  
 Phtalylessigsäure 1476.  
 Phtalylhydrazin 1937.  
 Phtalylphenylhydrazin 1958.  
 Physikalische Chemie, Anwendung auf die analytische und technische Chemie 283.  
 Physostigmin 1648.  
 Phytolacca decandra, Früchte desselben 1596.  
 Phytolacein 1596.  
 Piazinderivate 1874, 1876, 1879; Synthese 1884.  
 Piazthiol 1105.  
 Picen 1045.  
 Picenfluoren 1045.  
 Picenfluorenalkohol 1045.  
 Picenketon 1045.  
 Picensäure 1045.  
 Picolylacrylsäure 1757.  
 Picolyloxypropionsäure (Picolylmilchsäure) 1757.  
 Picolyltrichloroxypropan 1756.  
 Picramnia Cambaita, Krystallisirter Bestandtheil der Früchte 717.  
 Picramnin 717.  
 Picrylmethylphenylendiamin 1894.  
 Pikraminsäure, Einwirkung von Chlorkohlenoxyd 1184.  
 Pikrinsäure, Herstellung 1176; Verbindungen mit Phenolen und Ketonen 1177; Vereinigung mit Kohlenwasserstoffen 1556; Verfahren, sie in eine dichte und leichter schmelzbare Form zu bringen 1176.  
 Pilocarpin, Umwandlung und Wirkungsweise im Organismus 1660.  
 Pimelinsäure und Azelainsäure, Ringketone 831.  
 Pimentöl und Nelkenöl, Reactionen 2152.  
 Pinakolin,  $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$  656.  
 Pinakon des Methyläthylketons, Einwirkung von Schwefel 656.  
 Pinenpikrat 1556.  
 Pinolhydrat 1549.  
 Pinus silvestris-Samenöl, Constanten 2173.  
 Pinyllamin 1549.  
 Pipecolin 1750; Destillation mit Zinkstaub 1754; Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd 1748; in Schieferöl 1756.  
 Piper ribesoides 2026.  
 Piperazin, Darstellung 926, 927; Nachweis im Harn 2218; und Phenocoll 927.  
 Piperazindisulfonderivate, aromatische, Darstellung 1090.  
 Piperazine 925.  
 Piperazingruppe 1871.  
 Piperidin, Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd 1748.  
 Piperidinbasen der  $\beta$ -Reihe 1752; und Pyridinbasen, sauerstoffhaltige, Synthese 1747.  
 Piperidinchlorjod 1744.  
 Piperidinsulfosäure 1749.  
 Piperidylloxamsäure 976.  
 Piperidyltetrahydronaphtylalkin 1039.  
 Piperodiphenylmaleinsäures Piperidin 1362.  
 Piperonal, Entstehung aus Protocatechualdehyd 1436.  
 Piperonoin, Condensation mit Acetophenon 1488.  
 Piperonylsäure 1582.  
 Pistazienöl, Prüfung 2173.  
 Plasminsäure 1984.  
 Platin 591; Einwirkung von Silicium 499; neuere Vorkommen 596; Wirkung in Eisenlösungen 2116.  
 Platinaminsalze 417.  
 Platinammoniakverbindungen 414.  
 Platinchlorür 307.

- Platiniaminchlorid, Leitfähigkeit 426.  
 Platinidiaminchlorid, Leitfähigkeit 426.  
 Platinsemidiaminchlorid, Leitfähigkeit 426.  
 Platinmetalle, Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff und Sauerstoff 597.  
 Platinpyridinbasen 1755.  
 Platinsemidiaminsalze 417.  
 Platinsulfoharnstoffbase, Salze einer neuen 975.  
 Platodiamine 418.  
 Platodipyridinsalze 420.  
 Platopyridinsalze 420.  
 Platosaminsalze 418.  
 Platosemidiaminsalze 418.  
 Platosemipyridin 1756.  
 Platosoxalsäuren 421.  
 Plattnerit, Krystallisation 481.  
 Pleochroismus gefärbter Bacterienzellen 112.  
 Plumbite, Verhalten auf der Faser 481.  
 Poke Berries, Farbstoff 1596.  
 Polarisat, elektromotorische Kräfte 174.  
 Polianit 538.  
 Polykresotid 1322.  
 Polymerie und Polymorphie 115.  
 Polymorphismus und Pseudosymmetrie 114.  
 Polyporus ignarius, Säure aus demselben 1600.  
 Polysalicylid 1321.  
 Polysulfide im Mineralwasser von Bärge 310.  
 Positivverfahren mit Chromaten 138.  
 Potential, chemisches, der Metalle 169.  
 Pottasche, Darstellung 449.  
 Präcisionsthermoregulator 255.  
 Präparatenstudien, kritische 557.  
 Praseoiridiumchlorid 413.  
 Prehnit, Einwirkung von Sulfurylchlorid 1025.  
 Preisselbeersaft, Untersuchung 2028.  
 Prodigiosus-Labferment 2008.  
 Propan, kritische Größen, spezifisches Gewicht 613; Verhältnisse der spezifischen Wärmen 22.  
 Propennitril 1007.  
 Propenyltrimethylammoniumbromid 920, 921.  
 Propenylverbindungen, Entstehung aus Allylverbindungen 1215.  
 Propionaldoxim 813; festes 1414.  
 Propionnitril 995.  
 Propionsäureamyläther, Darstellung aus Olefinen durch Chlorzink 622.  
 Propionsäureanhydrid, thermische Ausdehnung und Molekularvolumen 32.  
 Propionylamidoacetophenon 1869.  
 Propionyläpfelsäure 771.  
 Propionyläpfelsäureanhydrid 771.  
 Propionylbenzoesäure, inneres Anhydrid des Oxims der 1336.  
 Propionylcyanid, dimolekulares 1010.  
 Propionylguanin 1983.  
 Propionylphenylhydrazin 1011.  
 Propioxytoluolsulfonamid 1907.  
 Propylalkohol, Dichten der wässrigen Lösungen 62.  
 Propylamidophenol 1540.  
 Propylamine, Chloride 1097.  
 Propylaminthionaminsäure 912.  
 Propylbenzol 1022, 1023; kritische Größen 25; Verbrennungswärme 1028.  
 Propylbernsteinsäure, Anhydridbildung 747.  
 Propylchloramin 1097.  
 Propylcuprein 1623.  
 Propyl-Cymylketon 1451.  
 Propyldichloramin 1097.  
 Propylen, Verhalten gegen Nitrosylchlorid 644.  
 Propylenbromid 625; Einwirkung auf Trimethylamin 920.  
 Propylennitrosochlorid, Verhalten gegen Nitrosylchlorid 644.  
 Propylester der activen Glycerinsäure, Dichte und Drehung 43.  
 Propylformiat, Verdampfungswärme 36.  
 Propylglycerat, Drehungsvermögen 45.  
 Propylharnstoffe 968.  
 Propylenessigsäure 705, 944; Darstellung aus Aethylidenpropionsäure 704.  
 Propylmethylenamin 915.  
 Propylnitrophenol 1538.  
 Propylsuccinilobernsteinsäureester 1021.  
 Propyltoluidinsulfosäure 1132.  
 Propyltoluol 1022; normales, Verbrennungswärme 1029.  
 Propylvalerat, Drehungsvermögen 45.  
 Proteinstoffe, nicht organisierte active 1975.  
 Proteinsubstanzen in den lichtbrechenden Medien des Auges 2029.  
 Proteosomen 1975; Chemie 1024.  
 Protoalbumose, Diffusion 1988.  
 Protocatechualdehyd, Ueberführung in Piperonal 1436.  
 Protocatechusäure, Zersetzungsproduct des Rohrzuckers 877.  
 Protocatechylphloroglucin, Trimethyläther desselben 1581.  
 Protopin 1611; aus der Wurzel von Chelidonium majus 1614.

- Protoplasma, lebendes, *Chemismus* 2021.  
*Prunus Padus*, Cyanwasserstoffgehalt der Blattoasen 997.  
*Pseudobutylenbromid*, Einwirkung auf Trimethylamin 920.  
*Pseudochinin* 1616, 1617, 1620.  
*Pseudochininoxalat* 1617.  
*Pseudocinchonin* 1629, 1631.  
*Pseudocodein* 1658.  
*Pseudocrotylbromid* 920.  
*Pseudocumol*, Einwirkung von Sulfurylchlorid 1025; kritische Größen 25; Verhalten seiner Halogenderivate gegen Schwefelsäure 1057.  
*Pseudocumolazonaphtol*, Acetylderivate 1928.  
*Pseudocumolsulfamid* 1025.  
*Pseudocumolsulfosäure* 764.  
*Pseudodithiobiurete* 1118, 1119.  
*Pseudoharnsäure*, Bildungswärme 967; Bildungswärme der Salze 986.  
*Pseudoharnsaures Kalium*, Bildungswärme 967.  
*Pseudohyoscycin* 1607.  
*Pseudoinulin* 901.  
*Pseudionon* 1442.  
*Pseudonarcotin* 1411.  
*Pseudonichin* 1617.  
*Pseudopelletierin* 1811, 1813.  
*Pseudopelletierinjodmethylat*, Spaltung 1812.  
*Pseudopelletierinoxim* 1811.  
*Pseudopepton* 1978.  
*Pseudosaccharin* 1282.  
*Pseudosaccharin-Aethyläther* 1282.  
*Pseudosaccharin-Methyläther* 1283.  
*Pseudosaccharinamid* 1283.  
*Pseudosaccharinanilid* 1283.  
*Pseudosaccharinchlorid* 1282.  
*Pseudotropin*, optische Untersuchung 1755.  
*Psyllostearylalkohol* 657.  
*Ptomain* aus Harn im Ekzem 1651; aus dem Harn bei der Grippe 1652.  
*Ptomaine* 1652; welche bei der Fäulnis von Pferdefleisch und Pankreas entstehen 1652.  
*Pulegonoxim*, Verhalten gegen verdünnte Salzsäure 1550.  
*Purpureoiridiumchlorid* 413.  
*Purpurin* aus *Rubia sikkimensis* 1593.  
*Purpuroxanthin* aus *Rubia sikkimensis* 1593.  
*Purpuroxanthincarbonsäure* aus *Rubia sikkimensis* 1593.  
*Purpursäure*, saures Ammoniumsalz 986.  
*Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.*  
*Pyrazin*, Aurosalz desselben 1875; Darstellung 1871.  
*Pyrazincarbonsäure* 1873.  
*Pyrazindicarbonsäure* 1874.  
*Pyrazine* 1871, 1875; Goldsalze desselben 1875.  
*Pyrazin- und Piperazingruppe* 1871.  
*Pyrazintetracarbonsäure* 1874.  
*Pyrazintricarbonsäure* 1874.  
*Pyrazol* 1683; Herstellung von Oxyderivaten 1699.  
*Pyrazolbasen*, Darstellung der an Stelle 4 alkylierten 1689; Einwirkung von Benzoylchlorid 1688; Hydrierung durch Natrium und Alkohol 1690.  
*Pyrazolcarbonsäure* 1685.  
*Pyrazolderivate*, Darstellung aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen 1695.  
*Pyrazoldicarbonsäure* 1686.  
*Pyrazoldicarbonsäureester* 1686.  
*Pyrazolgruppe* 1683.  
*Pyrazolidon* 1694.  
*Pyrazolin* 1699.  
*Pyrazolincarbonsäure* 1686.  
*Pyrazolindicarbonsäure* 1686.  
*Pyrazolindicarbonsäureester* 1686.  
*Pyrazolinreaction* 1688.  
*Pyrazolintricarbonsäuredimethylestermonamid* 1687.  
*Pyrazolkörper*, Darstellung durch Einwirkung von Diazosalzen auf substituierte Acetessigester 1691.  
*Pyrazolnatrium* 1685.  
*Pyrazolon* 1693.  
*Pyrazoloncarbonsäure* 1693.  
*Pyrazoloncarbonsäureamid* 1694.  
*Pyrazoloncarbonylbenzalhydrazin* 1694.  
*Pyrazolonderivate* 1698; Darstellung 1699.  
*Pyrazolone*, isomere, Darstellung 1699.  
*Pyrazolsilber* 1685.  
*Pyrazoltricarbonsäure* 1684.  
*Pyrazoltricarbonsäureester* 1684.  
*Pyridazingruppe* 1892.  
*Pyridazon* 1892.  
*Pyridazoncarbonsäure* 1892.  
*Pyridazoncarbonsäureester* 1892.  
*Pyridin*, Amido- und Nitroderivate 1757; Einwirkung von Diazobenzolchlorid 1049; im Holzöl 830; und ähnliche Basen, Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate 1763.  
*Pyridinacetobrenzcatechin* 1213.  
*Pyridinacetopyrocatechin* 1448.  
*Pyridinacetopyrogallol* 1448.  
*Pyridinbasen*, Messler, Einwirkung von Chloral 1756; und Piperidinbasen, sauerstoffhaltige, Synthese 1747.

- Pyridincarbonsäure aus einem Ptomain 1652.  
 Pyridinchlorjod 1744.  
 Pyridinchloroplatinat 1755.  
 Pyridinderivate, Bildung aus ungesättigten Säuren 1759; und Naphtalinderivate, Verhalten im thierischen Stoffwechsel 1745.  
 Pyridingruppe 1743.  
 Pyridinursäure 1746.  
 Pyridinverbindungen 1744; hydrirte, Methode zur Synthese 1747.  
 Pyridyldioxybuttersäure 1771.  
 Pyridylglycerincarbonsäure 1803.  
 Pyridylglycerincarbonsäurelacton 1803.  
 Pyrimidine, sauerstofffreie 1865.  
 Pyrimidophosphat 369.  
 Pyrit, chemische Constitution 549; und Eisenoxyd, Unterscheidung in der technischen Analyse von Mineralphosphaten 2082.  
 Pyrite smelting process 587.  
 Pyroamarsäure 1495.  
 Pyrogallol, Condensation mit Benzaldehyd 1256.  
 Pyrogallussäure, basisches Wismuthsalz 1390.  
 Pyroglutamin, Links- 950.  
 Pyroglutamin, Rechts- 951.  
 Pyroglutaminsäure, linksdrehende 950; rechts- 951.  
 Pyrographitoxyd 388.  
 Pyrographitoxyd 388.  
 Pyrolusit 538.  
 Pyromucamid 1665.  
 Pyrongruppe 1741.  
 Pyrophosphorsäure, maßanalytische Bestimmung 2089.  
 Pyrosulfochromhydrat 570.  
 Pyrotraubensäure, Abkömmlinge 728; Einwirkung von Schwefelwasserstoff 808.  
 Pyrouril, Bildungswärme 966.  
 Pyroxilin, Explosion 888; Lösungsmittel 888.  
 Pyrrodiazol 1731.  
 Pyrrol, Bildung durch Gährung von schleimsaurem Ammon 878.  
 Pyrrole, basische Eigenschaften 1679; Jodverbindungen 1176.  
 Pyrrolgruppe 1679.  
 Pyrrolstickstoffatom, Valenz 1680.  
 Quarzsand, Färben mit Azofarbstoffen 400.  
 Quecksilber 2146; abnorme elektromotorische Kräfte 169; Aenderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur 180; auf Glas, Capillariitätsconstante 36; Einwirkung von Silicium 499; elektrolytische Trennung von Wismuth 2146; elektrolytische Trennung von Zinn, Arsen und Antimon 2137; im Harn 2146; tetrimetrische Bestimmung 2146; Verbrennung 280; Vereinigung mit Schwefel 280.  
 Quecksilberäthylanilin 1974.  
 Quecksilberanilin 1971.  
 Quecksilberchlorür, Löslichkeit 102.  
 Quecksilberdiäthylanilin 1972.  
 Quecksilberdimethylanilin 1970.  
 Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumverbindungen 1973.  
 Quecksilberdiphenylendimethyläthylidammoniumverbindungen 1973.  
 Quecksilberdiphenylendimethylquecksilberdiammoniumoxydhydrat 1971.  
 Quecksilberdiphenylenhexamethylidammoniumverbindungen 1970.  
 Quecksilberdiphenylenquecksilberdiamin 1971.  
 Quecksilberdiphenylenetetraäthylidammoniumverbindungen 1972.  
 Quecksilberdiphenylenetetraäthylquecksilberdiammoniumverbindungen 1971.  
 Quecksilberdiphenylenetetramethylquecksilberdiammoniumverbindungen 1969.  
 Quecksilberjodid, Löslichkeit 102; Löslichkeit in Jodmethylen 503; gelbes und rothes, Sublimation 115; Sublimation des rothen und gelben 503.  
 Quecksilberluftpumpe 243.  
 Quecksilbermethylanilin 1971.  
 Quecksilberoxycyanid 503.  
 Quecksilberoxyd, rothes 502.  
 Quecksilberphenylamin 1971.  
 Quecksilbersalicylate, Darstellung und Eigenschaften 1313.  
 Quecksilberthermometer bis 550° 273.  
 Quercitin und die ihm ähnlichen Verbindungen, vergleichende Untersuchung 1576.  
 Quercitrin, Formel 1576.  
 Radix Ipecacuanhae, Bestimmung des Emetingehaltes 2251.  
 Raffinationsverfahren, Ekenberg's 618; nach Soxhlet 874.  
 Raffinose 879; Inversion 868; Reaction gegen Boraxlösung 850; Verhalten beim Kochen mit Wasser 871; Zersetzungsproducte 878.

- Raoult'sches Gesetz, Anwendungen bei den Siedepunkten von Lösungen 71.  
 Reaktionsgeschwindigkeit 225.  
 Rechnen, graphochemisches 282.  
 Reductionsprocesse, elektrolytische 196.  
 Refractionenconstanten 207.  
 Refractometer Féry 274.  
 Regulator für Destillationen unter vermindertem Druck 285.  
 Reichert'sche Methode 2203.  
 Reichert-Meißl'sche Methode 2204.  
 Reinzuchtheft 2005.  
 Reitersicherung 271.  
 Resedaceen, Localisation der wirksamen Stoffe 2022.  
 Resinole 1566.  
 Resinotannol 1259, 1567.  
 Resorcin, Condensationsproducte einbasischer Säuren 1386; und Orcin, Umwandlung der Ketochloride in R-Pentenderivate 843.  
 Resorcinbenzein und seine Derivate 1386.  
 Resorcincinnamylein 1388.  
 Resorcincinnamyleinchlorhydrat 1388.  
 Resorciindiazotolunitril 1919.  
 Resorcinhydrocinnamylein 1387.  
 Resorcinphenylacetatein 1387.  
 Rhamnose im Datiscin 1573; Gährung durch ein Linksmilchsäureferment 2009.  
 Rhizoma filicis marcis, wirksame Bestandtheile 2027.  
 Rhodamine, tetraalkylirte, Ueberführung in höher alkylirte 1384; Farbe und Structur 184.  
 Rhodaminfarbstoffe, Ueberführung in gelbere Farbstoffe durch Oxydationsmittel 1384.  
 Rhodan, Bestimmung in schwefelsaurem Ammonium 2207; im Mageninhalt 2038.  
 Rhodanacetamid 975.  
 Rhodanaluminium, Veränderung im Licht 133.  
 Rhodanammonium, Lichtempfindlichkeit 134; Veränderung im Licht 133.  
 Rhodanide, Reactionen mit Ferrisalzen 961.  
 Rhodanverbindungen, photochemisches Verhalten 133.  
 Rhodinol 1527, 1528; neue Quelle desselben 1524; aus Rosenöl, Derivate und Constitution 1524.  
 Rhodium 591.  
 Rhodiumbasen 427, 559, 566.  
 Rhodium-, Kobalt- und Chrombasen 591.  
 Ricinusöl, Nachweis im Olivenöl 2172; Oxydation 689.  
 Riechstoffe, Intensitätsmessung 275.  
 Ringförmige Verbindungen, Synthese aus Benzolderivaten mit offenen Seitenketten 1025, 1696.  
 Ringketone 829.  
 Ringsysteme, Constitution 1791; fünfgliedrige, Constitution 1715.  
 Röstreactionsarbeit bei der Bleigewinnung, Graphochemie 282.  
 Rohanthracen, Reinigung durch flüssige, schweflige Säure 1042; und Rohanthrachinon, Reinigung 1517.  
 Rohanthrachinon, Reinigung durch flüssige, schweflige Säure 1042.  
 Rohkresol des Handels in alkalischer Lösung 1186.  
 Rohrzucker, Bestimmung nach Meißl in Gemischen von Maltose, Isomaltose, Dextrin und Rohrzucker 2228; Constitution 863; Drehungsvermögen 870; Einwirkung von Hefe 2006; Entfärbung 873; im Kaffeenaufsatz 852; Nichtinversion in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 871; im Wein, Nachweis und Inversion 870; Zersetzungsproducte 877.  
 Rohsaccharin, Raffination 1284.  
 Rosanilin, Condensation mit Formaldehyd 1250; salzsaures, spectrophotometrische Untersuchung 160.  
 Rosanilinchlorhydrat als Reagens zur Erkennung von Mineralsäuren im Essig 2171.  
 Rosanilingruppe, Constitution ihrer Farbstoffe 1241.  
 Rosanilinreihe, Darstellung von Farbstoffen 1249, 1251, 1252; Darstellung von Sulfosäuren von Farbstoffen 1252.  
 Rosanilinsulfosäure, Condensation mit Formaldehyd 1250.  
 Rosenboden 2029.  
 Rosenöl 1562; deutsches und türkisches, Vorkommen von Aethylalkohol 646.  
 Roseokobaltsalze 417.  
 Roseol 1562.  
 Rostoluidin 1511.  
 Rotation, Einfluß von Lösungsmitteln 1632.  
 Rottlerin 1593; aus Kamala 1594.  
 Ruberythrin säure 1593.  
 Rubia sikkimensis, Farbstoffe 1593.  
 Rubiadin, Constitution 1577; Gewinnung 1591.  
 Rubiadinglucosid 1591; Constitution 1577.  
 Rubidium 453; Doppelhalogenide mit 152\*

- Arsen** 374; quantitative Bestimmung auf spectralanalytischen Wege 158.  
**Rubidiumantimonchlorid** 456.  
**Rubidiumarsenbromid** 456.  
**Rubidiumarsenchlorid** 456.  
**Rubidiumarsenjodid** 456.  
**Rubidiumbleihalogenide** 487.  
**Rubidiumborate** 517.  
**Rubidiumsalze, Darstellung** 455.  
**Rubidiumtellurhaloide** 317, 451.  
**Rubifuscin, Zusammensetzung und Constitution** 1818.  
**Rübensaft, stickstoffhaltige Säure** 877.  
**Rüßöl, Zusammensetzung** 716.  
**Rührkessel** 257.  
**Rührwerk** 251.  
**Ruffococcin, Bromirung** 1232.  
**Ruthenium** 591; geschmolzenes, physikalische Eigenschaften 591.  
**Rutheniumroth, Anwendung in der Pflanzenanatomie** 591.  
  
**Saccharin, Untersuchung** 2247; Nachweis in Gegenwart von Salicylsäure 2238; Nachweis im Bier 2187; Nachweis im Bier mittelst der Fluoresceinreaction 2187.  
**Saccharose, Reaction gegen Boraxlösung** 850.  
**Saccharumsäure, Bildung aus Glucose durch Einwirkung von Alkalien** 857.  
**Säfte und Abläufe von Runkelrüben und Zuckerrohr, Reinigung und Entfärbung** 873.  
**Säureamide** 957; Einwirkung von Thionylchlorid 995.  
**Säurechloride, Verbindungen mit Aluminiumchlorid** 1974.  
**Säurehydrazide, Oxydation durch Fehling'sche Lösung** 1984.  
**Säurehydrazine, primäre, Darst.** 1937.  
**Säuren, fette, Abbau zu kohlenstoffärmeren Alkoholen** 680; Affinitätsgrößen 160; complexe 576; flüchtige fette, Trennung 2169; aliphatische 680, mit 3 Atomen Sauerstoff 721, mit 5 Atomen Sauerstoff 770, mit mehr als 5 Atomen Sauerstoff 788; aromatische 1258, mit 3 Atomen Sauerstoff 1312, mit 4 Atomen Sauerstoff 1345, mit 5 Atomen Sauerstoff 1389, mit 6 und mehr Atomen Sauerstoff 1400; freie, in Lösungen von Oxydsalzen der Schwermetalle, Bestimmung 2048; organische, bei höherer Temperatur 1288; fixe und flüchtige, im Wein 2162.  
**Säurenitrile** 995.  
**Saffor** 2028.  
**Safran** 2026.  
**Safranin, Condensation mit Formaldehyd** 1250.  
**Safranine, Beziehungen zu den Indulinen** 1899.  
**Safrol, Nitrosit** 1220; Umwandlung in Isosafrol 1215.  
**Salacetol** 1319; Bestimmung des Acetons und der Salicylsäure in demselben 2239; Untersuchung 2239, 2240.  
**Salicylacetyl** 1319.  
**Salicylaldehyd, Violettfärbung in Lösungen auf Zusatz von Eisenchlorid** 2238.  
**Salicylaldehydmethylphenylhydrazon** 1966.  
**Salicylaldoxim** 1424.  
**Salicylid** 1321; Herstellung 1321, 1323; Molekulargröße 1323.  
**Salicylidchloroform** 627, 1321; Herstellung 1324.  
**Salicylmethyläthersäure, Aethylester** 1315.  
**Salicylsäure, Bestimmung bei Gegenwart von Phenol und dessen Homologen** 2240; reine, Darstellung 1312; Phenyl- und Naphtyläther der 1316; Trennung von Benzoesäure 2240; Untersuchung 2247.  
**Salicylsäureacetylamidophenylester** 1320.  
**Salicylsäureäther des Phenols und Naphtols, genannt Salole, Herstellung** 1319.  
**Salicylsäureäthylester, Reactionen** 1314.  
**Salicylsäureester, Herstellung** 1319; von Chlor-, Brom- und Jodphenol, Dichlor-, Dibrom- und Dijodphenol, Trichlor-, Tribrom- und Trijodphenol 1321.  
**Salicylsäuremethylester, Violettfärbung in Lösungen auf Zusatz von Eisenchlorid** 2238.  
**Salicylsäure - Naphtyläther, phenylcarbaminsaurer** 1317.  
**Salicylsäure - Phenyläther, phenylcarbaminsaurer** 1317.  
**Salicylsäurereaction der Caramelfarbmälze** 908; scheinbare, des isomaltosereichen Malzauszuges der Caramel- und gewöhnlichen Farbensalze 2166; scheinbare 2239; scheinbare, des isomaltosereichen Malzauszuges 2138.  
**Salicylsäureverbindungen des Isobutylphenols und des Isoamylphenols, des Benzylphenols, des o-Thiokresols und des Kresols** 1320.

- Salipyrin 1697; elektrische Erscheinung bei der Darstellung 166.
- Salmiak, Verhalten bei der Temperatur des Wasserbades 330.
- Salol, Derivate 1318; phenylcarbaminsaures 1199.
- Salole 1319; Herstellung 1320; substituierte, Herstellung 1320.
- Salpetersäure aus Alkalinitrat 448; Einwirkung von Metallen 342; magnetische Drehung 66; Prüfung derselben auf Jodsäure 2055; Reduction durch Ferrosalze 2070.
- Salpetersäurehydrate 83.
- Salpeterstickstoff, Bestimmung in salpeterhaltigen Düngemitteln 2075; größere Assimilirbarkeit des frisch gebildeten 327.
- Salpetrige Säure, Addition an ungesättigte Verbindungen 1216; in wässriger Lösung 341.
- Salzgehalt der Körperflüssigkeiten 2039.
- Salzgemische, Theorie 57.
- Salzsäure, freie, im Magensaft, Sjögqvist'sche Methode zur Bestimmung 2037; Bestimmung im Mageninhalt 2036, 2038; Darstellung mit Hilfe von Chlormagnesium 300; Dichten verdünnter Lösungen 61; Elektrolyse und Alkalichlorid 446; selenhaltige 303.
- Salzsöolen, Analysen 224; Berechnung von Analysen 2107.
- Samarium 512; Einheitlichkeit 513.
- Sanguinaria canadensis, Alkaloide der Wurzel desselben 1610.
- Sanguinarin 1611.
- Santalum Praesii, Untersuchung eines Körpers aus demselben 1590.
- Santigendilacton 1365; Destillation 1373.
- Santonige Säure 1369; Constitution 1372; Isomeres 1368; neues Isomeres 1369; zwei neue Isomere 1371.
- Santonin 1364, 1365, 1373; Derivate 1366, 1367; Destillation 1373; Einwirkung von Chlorwasserstoff 1367; Einwirkung des Phosphorpentachlorids 1365; Fumarole und maleinoide Structur einiger Derivate desselben 1368; zwei neue Isomere 1371; Isomeres 1368, 1369; Reactionen 2253; Reduction 1369.
- Santoninhydraton 1365.
- Santoninoxim 1364, 1366.
- Santoninoximsäuren 1364.
- Santonon 1365, 1373, 1374.
- Santonone 1367.
- Santononsäure, Structur 1368.
- Santononsäuren, Oxydationsproducte 1370.
- Santonsäure und ihre Derivate 1370.
- Saprol 1170; und die Saprolirung von Desinfectionsmitteln 1169.
- Sauerstoff 2058; atmosphärischer Ursprung 285; Atomgewicht, Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8; Darstellung 286; Einfluß dunkler Entladung 208; in Eisensorten, analytische Bestimmung 2059; Gefrierpunkterniedrigung der wässrigen Lösungen 88; Herstellung aus Calciumplumbat 286; flüssiger, magnetische Eigenschaften 287; Molekularrefraction 42; flüssiger, optische Eigenschaften 287; Uebersättigung der wässrigen Lösungen 290; im Wasser, Bestimmung 2058, 2059; als zufällige Ursache der schlechten Qualität von Schmiedeeisen 544.
- Sauerstoffstrom, constanter 286.
- Saures Harnstoffmalonat, Bildungswärme 967.
- Saure Salze, Wasserstoffionsabspaltung 220.
- Scharfffeuerfarben 532.
- Schellack, Wachs 718.
- Schießpulver, moderne, Zusammensetzung 2230.
- Schleimige Gährung, bacteriologische und chemische Untersuchungen 2012.
- Schleimsäure, Darstellung durch Oxydation des arabischen Gummis 799.
- Schleimsäureamid 801.
- Schleimsäurediäthylester 800.
- Schleimsäurereihe, Isomerie 799.
- Schmelzpunkt, abnormer 95; von Butter, Bestimmung 2201; Regelmäßigkeiten 1110; von Verbindungen ähnlicher Constitution 95.
- Schmelzpunkte anorganischer Salze 96.
- Schmieröl und Paraffin, Nachweis in dem Druckdestillat des Fischthrans 616.
- Schnellwage mit Fernrohrablesung 271.
- Schnitzeltrocknung 874.
- Schönit 211.
- Schriftverfälschung 2114.
- Schüttelmaschine für Phosphorbestimmung im Stahl 253.
- Schüttelvorrichtung zur Extraction von Superphosphaten 253.
- Schweelgase, Verwendung zur Beheizung der Schweelöfen 614.
- Schwefel 309, 2061; Bestimmung 2064; Bestimmungsmethoden, kritische Studien 2062; Bestimmung nach



- Eschka** 2062; **Bestimmung im Eisen** nach der Schwefelwasserstoffmethode 2063; **Bestimmung im Eisen** 2063; **Bestimmung in organischen Substanzen** 2150; **Bestimmung in flüssigen organischen Substanzen** 2149; **Bestimmung in regenerierter Gasreinigungsmasse** 2062; **Bestimmung im Stahl** 2117; **schnelle Bestimmung im Stahl** 541; **Entfernung aus dem Eisen** 542; in Kuhmilch 2040; **Löslichkeit in Jodmethylen** 634; **mikrochemischer Nachweis** 2061; **neue Modification** 309; **Molekularrefraction** 42; **Spectrum** 149, 310; **Verbrennung** 279; **Verbrennung im Sauerstoff** 279; **Wiedergewinnung nach dem Chance-Claus-Proceß** 310; und **Halogene**, **Verhalten gegen neutrales Natriumpyrophosphat** 360; und **Phosphor**, **Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen und Schmelzpunkte der Gemenge** 366.
- Schwefelantimon**, **Fünffach-** 376.
- Schwefelderivate** 1085; der **Kohlenwasserstoffe und Alkohole** 677; der **Säuren** 802.
- Schwefeldioxyd** 534.
- Schwefeleisen - Schwefelkalium** im **Zucker** 549.
- Schwefelgehalt menschlicher und thierischer Gewebe** 2040.
- Schwefelhaltige Verbindungen**, **Verhalten im Stoffwechsel** 802.
- Schwefelhaltiges Wasser** 292.
- Schwefelkies**, **künstlicher** 283.
- Schwefelkohlenstoff**, **Anwendung in der Analyse** 2042; **Einwirkung von Königswasser** 809; **Explosion** 233; **Reinigung** 804.
- Schwefelosmium** 594.
- Schwefelsäure**, **Concentration** 314; **Concentration durch elektrische Wärme** 313; **Darstellung** 313; **Dichten verdünnter Lösungen** 61; **Exsiccator** 261; **magnetische Drehung** 66; **mafsanalytische Bestimmung** 2065; **gebundene, mafsanalytische Bestimmung** 2065; **Wiedergewinnung aus Sulfatlaugen** 313.
- Schwefelsäureanhydrid**, **Transportgefäße** 312.
- Schwefelsäurehydrolyse des Butterfettes** 2204.
- Schwefelsäurelösungen**, **Brechungsindices und magnetische Drehungen** 68.
- Schwefeltrioxyd**, **Verbindungen mit Arsentrioxyd** 373.
- Schwefelwasserstoff**, **Cadmiumchlorid als Absorptionsmittel für dasselbe** 2064; **Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösungen** 88.
- Schwefelwasserstoffapparat** 244, 246.
- Schwefelwasserstoffbildung aërober Bacterien** 2018.
- Schweflige Säure**, **Bestimmung im Wein** 2164; im **Weine** 2162.
- Schwefligsäureäther der aromatischen Reihe** 1517.
- Schwefligsäurephenylalizarinäther** 1518.
- Schwefligsäurephenylanthrapurpurinäther** 1518.
- Schweinefett**, **Jodabsorptionsvermögen desselben** 2180; **Nachweis von Baumwollsaamenöl** 2181; **Untersuchungen der gebräuchlichsten Verfälschungen** 2179; **reducirende Wirkung auf Silbernitrat** 2180.
- Schweifs**, **menschlicher**, **Zusammensetzung** 2039.
- Schwerkraft**, **Einfluß auf die Concentration von Lösungen** 54.
- Schwermetallsalze**, **Löslichkeit in Zuckerlösungen** 855.
- Schwerspath**, **Löslichkeit** 102.
- Scoparin** 1584.
- Scopolamin**, **Identität mit Hyoscin** 1608.
- Scopolinplatinsalz**, **Krystallform** 1607.
- Secretbildung in den schizogenen Gängen** 1566.
- Secrete** 1565, 1566, 1567, 1568; **Verwendung des galvanischen Stromes zur Untersuchung derselben** 2220.
- Secundärbatterien**, **Herstellung von Platten oder Elektroden** 172.
- Seide**, **Bestimmung** 2257; **chemische Constitution und ihre Bestimmung in Geweben** 1991; **Constitution** 1992; **Selbstentzündung** 233; **Trennung von Baumwolle** 1992.
- Selbstentzündung**, **Ursachen** 232.
- Selbstverbrennungsproceß und Gährungsproceß im Sonnenlicht** 2001.
- Selen** 309; **Löslichkeit in Jodmethylen** 634; **Spectrum** 149.
- Selendioxyd**, **Einwirkung von Phosphorwasserstoff** 347.
- Selenige Säure**, **Einwirkung auf Molybdate und molybdänselenige Säure** 575.
- Selenwasserstoff**, **Absorption durch Selen bei hoher Temperatur** 316.
- Seltene Erden** 503.
- Semidin** 1926.

- Senföle, Einwirkung von Säuren und Säureanhydriden 1260.
- Sesamin 1585.
- Sesamöl, Anwendung von Furfurol zur Erkennung desselben in Oelmischungen 2185; charakteristische Reactionen 2183; im Olivenöl 2184; Nachweis im Olivenöl 2172.
- Sesquiäthylblei 1015.
- Siambenzoë 1568, 1569.
- Siaresinotannol 1567, 1568, 1569.
- Sicherheitsbrenner 254.
- Siedeapparat von Beckmann 70; Verwendbarkeit 73.
- Siedekölbchen für fractionirte Destillation 265.
- Siedemethode, Beckmann'sche, zur Bestimmung des Molekulargewichts 70.
- Siedepunkte von Lösungen 69.
- Silber 497, 2146; Atomgewicht 8; colloidales, calorimetrische Untersuchungen 109; Einwirkung von Mercurichlorid 500; Einwirkung von Silicium 499; Gewinnung aus silberhaltigem Blei 496; aus armen Erzen 496; Legirung 497; Trennung von Blei 2146; Trennung von Blei in ammoniakalischer Lösung durch Chromsäure 2147; Trennung von Wismuth 2147; und Goldgewinnung aus Zinkerzen 496.
- Silberacetylaceton, Einwirkung von Jodäthyl 1472.
- Silberbenzoat, Löslichkeit 100.
- Silberbilder, Vergilbung 144.
- Silberbromid, Löslichkeit 102.
- Silberchlorid 500; Löslichkeit 102.
- Silberchromat, Löslichkeit 102.
- Silbercyanid, gelatinöses 501.
- Silbererze, elektrolytische Verarbeitung 496.
- Silberformiat, Darstellung 681.
- Silberhexametaphosphat 362.
- Silberindustrie in Honduras 497.
- Silberjodid, Löslichkeit 102.
- Silbermodifikationen, verschiedene Eigenschaften 498.
- Silbernitrat, Reduction unter dem Einflusse des Lichtes 501.
- Silberönanthylat, Löslichkeit 690.
- Silberphosphat 368.
- Silbersalicylat, Löslichkeit 100.
- Silbersalz der Methyl-3-pentansäure, Löslichkeit 693.
- Silbersalze, Verbindungen mit Chinolin 1780.
- Silicate, künstliche 401.
- Silicium 396, 2104; Bestimmung im Roheisen 2104; Bestimmung im Stahl 2117; Bildungswiese 396; krystallisiertes, Einwirkung des elektrischen Bogens 206; Einwirkung auf Gold, Silber, Platin, Quecksilber 397, 499; Emissionsspectrum 155; Verdampfung 204.
- Siliciumcarbid, Analyse 399; Darstellung und Eigenschaften 397.
- Soda, natürliche 442; Fabrikation 443, 444, 447, 449.
- Sojabohnenöl, Prüfung 2173.
- Sorbinsäure, Addition von salpetriger Säure 1216; Nitrosit 1216.
- Sorghin 1597.
- Sorghum, rother Farbstoff aus den Blättern desselben 1597.
- Sparteïn 1660.
- Spartium scoparium 2026.
- Specifische Gewichte der einfachen Körper im periodischen System 17; von in Wasser löslichen Salzen 110.
- Specifische Wärmen bei den Paraffinen und deren Monohalogenderivaten 22.
- Spectra leichtflüchtiger Metalle 149.
- Spectralanalyse 146.
- Spectren mittelst Knallgasgebläses von Alkalimetallen, Metallen und Metall-oxyden 149.
- Spectrum, infrarother, spectrale Vertheilung der Absorption 159.
- Spermacetöl, mit Mineralöl gemischt, Analyse 2182.
- Spiritus aetheris nitrosi, Conservirung 676.
- Spiritus, Gewinnung aus Torf 647.
- Spiritusgebläselampe, selbstthätige 253.
- Sprenggelatine 887.
- Sprengstoffe 233.
- Stachydrin 1660.
- Stachyose, Inversion 868.
- Stärke 892; Abbau unter dem Einflusse der Diastasewirkung 891; Bindung des Jods 893; Wirkung der Diastase 2229.
- Stärkemehlhaltige Rohmaterialien, Einwirkung von Alkalien 893.
- Stahl, Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem physikalischen Charakter 548; chemische Untersuchung 2064, 2077, 2117, 2118; schnelle Schwefelbestimmung 2063.
- Stannate der Alkalimetalle, Fällung durch Carbonate 405.
- Stannolithiumchlorid 410.
- Stearinamidoxim 928.

- Stearinpech 617.  
 Stearinsäure im Lanolin 715; Trennung von Oelsäure 2177.  
 Stearinsäurehydrazid 1964.  
 Stearinsaures Blei, Löslichkeit in Aether 720.  
 Stearopten 1562.  
 Steinkohlen, Ursache der schwarzen Farbe 392.  
 Stereochemie 46; oder Motochemie 604; einiger Salze 604.  
 Stickoxyd, Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8.  
 Stickoxydul, Bildung 337; Fabrikation 337; Gefrierpunkterniedrigung der wässerigen Lösungen 88; Siedepunkt bei Atmosphärendruck und Schmelzpunkt des festen Stickoxyduls 33; Structur 165.  
 Stickstoff 321, 2066; asymmetrischer 1752, 1754; Absorption durch Pflanzen 326; elementarer, Assimilation 325; Atomgewicht, Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8; Bestimmung 2075, 2149; Bestimmung in Chilisalpeter 2074; Bestimmung im Harn 2212; Bestimmung in Nitraten nach der Schmitt'schen Methode 2073; Bestimmung in Salpeter durch Reduction der Salpetersäure 2073; Bindung durch Mikroorganismen 325, 326; flüssiger, Brechungsindices 322; Darstellung aus atmosphärischer Luft 286; reiner, Darstellung und Versuche, ihn zu polymerisiren 322; atmosphärischer, Fixirung 330; Gefrierpunkterniedrigung der wässerigen Lösungen 88; Molekularrefraction 42; Spectrochemie 321; und Kohlenstoff in organischen Verbindungen, Bestimmung 2149.  
 Stickstoffbenzylbenzaldoxim, Umlagerung 1417; Einwirkung von Phenylisocyanat 1421.  
 Stickstoffbenzylsalicylaldoxim, Benzoylderivat 1426.  
 Stickstoffdioxyd, Dichte, Molekularvolumen, kritische Temperatur 8.  
 Stickstoffentbindung bei der Fäulnis 2020.  
 Stickstofffrage 324.  
 Stickstoffhalogenverbindungen, Abkömmlinge 935.  
 Stickstoffhaltige Derivate der höheren Fettsäuren 927.  
 Stickstoffkohlenstoffringe aus Amidobenzylamin und seinen Derivaten, synthetische Versuche 1846.  
 Stickstoffmagnesium 471.  
 Stickstoffoxyd 1078.  
 Stickstoffperoxyd, Wirkung auf einige Olefine 644.  
 Stickstofftitancyanid im Ferromangan 402.  
 Stickstoffwasserstoffsäure 1922; Darstellung 334; Darstellung des Silbersalzes 334; neue Synthese 1920.  
 Stilben, Addition von salpetriger Säure 1216; Bildungsweise 1043; Nitrosit 1216.  
 Stilbenderivate, Entstehung aus Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe 1431.  
 Stilbene, aus Diphenyltrichloräthan 1073.  
 Stöchiometrie der Flüssigkeiten 26; der Gase 18; der festen Körper 93.  
 Stopfen für Mefsflaschen 268.  
 Storesinol 1567.  
 Strahlung der Gase 146; Intensitätsbestimmung 130.  
 Strontian, Gewinnung durch Electricität 470.  
 Strontiaurückstände, Aufarbeitung 876.  
 Strontium 460; volumetrische Bestimmung 2110.  
 Strontiumcarbonat, Löslichkeit 100, 102.  
 Strontiumchloracetat 685.  
 Strontiumdichromat, Krystallform 569.  
 Strontiumfluorid 460.  
 Strontiumhexametaphosphat 364.  
 Strontiumoxalat, Löslichkeit 102.  
 Strontiumoxyd, Verhalten bei hoher Temperatur 205.  
 Strontiumsulfat, Löslichkeit 100, 102; Spectrum 150.  
 Structur und optische Eigenschaften 165.  
 Strychnin, Drehungsvermögen der Salze in verdünnten Lösungen 64; Oxydation 1662.  
 Strychninnitrat, Reaction mit Salzsäure 2152.  
 Styracin in Sumatrabenzoe 1567.  
 Styrol in Sumatrabenzoe 1567; Verbindungen mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure 1033.  
 Styrolchlorid 1047.  
 Styrole, kernsubstituirte 1139.  
 Styrylamin 1140; und einige Derivate 1140.  
 Styrylbenzamid 1141.  
 Styrylcarbonsäure 1139.

- Styrylharnstoff 1139.  
 Styrylphenylthioharnstoff 1141.  
 Styrylphtalaminsäure 1140.  
 Styrylphtalimid 1140.  
 Styrylphtalimiddibromide 1141.  
 Suberol 832.  
 Suberon, Constitution 831; Untersuchung 832.  
 Suberoxim 833.  
 Suberylalkohol 832.  
 Suberylammin 833.  
 Suberylchlorid 833.  
 Suberyljodid 833.  
 Sublimat, Absorption durch Baumwolle aus verdünnten Lösungen 882; Beständigkeit der Lösungen 502.  
 Sublimationsapparat 267.  
 Substitution in der aliphatischen Reihe 625; des Wasserstoffs durch Chlor in dem Methyloxyd und dem Methylat 669.  
 Succinimidbromid 935.  
 Succinylbernsteinsäureester, Derivate 738.  
 Succinylchlorid, Einwirkung auf Derivate des Phenylhydrazins 1957.  
 Succinyldiacetylphenylhydrazin 1958.  
 Succinyldiformylphenylhydrazin 1958.  
 Succinylhydrazin, Darstellung 1937.  
 Succinyloameisenester, Condensation von Hydrazinhydrat 1892.  
 Succinylbernsteinsäureester, Untersuchung einige Derivate 1017.  
 Succinylodibenzylcyanid 957.  
 Succinyloureidopropionsäure, Methyl-ester 938.  
 Süßholz 2026.  
 Süßweine, polarimetrische Untersuchung 2163.  
 Sulfamid 343.  
 Sulfaminbenzoessäure, Stärke der 1284.  
 Sulfaminbenzoessäuremethylether 1281.  
 Sulfanilsäureazobrenzcatechin 1933.  
 Sulfanilsäureazohydrochinonbenzoat 1934.  
 Sulfanilsäurediazoimid 1922.  
 Sulfide, lösliche, maßanalytische Bestimmung 2065.  
 Sulfimid 344.  
 Sulfinsäureäther, Verhalten gegen Schwefelwasserstoff 1086.  
 Sulfinsäureester 1086.  
 Sulfinsäurelactone 677.  
 Sulfite, Einwirkung auf Gährung 2003.  
 Sulfoanissäure 1908.  
 Sulfobenzid 1024.  
 Sulfobenzoessäure, Darstellung 1327.  
 Sulfobenzoessäure, Stärke der 1281, 1284.  
 Sulfocamphylsäure 809, 811.  
 Sulfocarbonate der Alkalien und Erdalkalien, Fabrikation 859.  
 Sulfochlorpyroschleimsäure 1668.  
 Sulfocinnamid 1301.  
 Sulfocodid 1657.  
 Sulfocyan-, Cyan- und Chlorwasserstoffsäure, Bestimmung 2207.  
 Sulfofumarsäure 1668.  
 Sulfoharnstoff, Bildungswärme 966; Neutralisations-, Lösungs- und Bildungswärme 963; Umwandlungswärme 967.  
 Sulfoharnstoffnitrat, Bildungswärme 967.  
 Sulfohydantoin, Bildungswärme 967.  
 Sulfohydantoinsäure, Bildungswärme 967.  
 Sulfoisopropylbernsteinsäure 810.  
 Sulfomethylpyroschleimsäure 1671.  
 Sulfonaphthol zur Conservirung der Weine 2166.  
 Sulfone, verseifbare 667; des Benzylalkohols und der Benzoessäure 1234.  
 Sulfonsäuren, Umlagerungen 1091; und Sulfone, Darstellung aus Harzölen 812.  
 Sulfonsulfonsäuren 677.  
 Sulfoxybenzoessäure 1286.  
 Sulfophosphate, normale 368.  
 Sulfophosphorsäuretoluid 1125, 1126.  
 Sulfophtalsäuren 1341.  
 Sulfosäureester 1092.  
 Sulfosäuren, aromatische, Constitution ihrer Jodide 1089; Darstellung in Gegenwart von Infusorienerde 1088; aus Petroleum 618; des Methylbenzyl-, Äthylbenzyl- und Dibenzylanilins 1132.  
 Sulfosalicylsäure, Fällungsmittel für Albumosen 1989.  
 Sulfotolenylamidinsäure 1291.  
 Sulfurethane, aromatische, Oxydationsprodukte 1201.  
 Sulfurylchlorid, Einwirkung auf aromatische Kohlenwasserstoffe 1024.  
 Sumatrabenzoe und ihre Entstehung 1259, 1567.  
 Sumatrabenzoeharz 1569.  
 Superphosphate, Anwendung 358; Aufnahme durch Pflanzen 358; Industrie 360; Untersuchung 2085; wasserlösliche Verbindungen der Phosphorsäure in denselben 358, 2082.  
 Suspensionen 241.  
 Synanthrin, Kohlehydrate des Erdapfels 903.  
 Synanthrose 904.

- Synthese, allgemeine Methode 237, 240; mittelst Elektrolyse 194.  
 Synthetische Processe im hungernden Thier 1199.  
 Tabak und seine Fabrikate, Analyse 2253.  
 Tabakrauch, Bestandtheile 2205.  
 Tagetesblüthen 717.  
 Tannentheer, Unterscheidung vom Birkentheer 2236.  
 Tannin, Bestimmung 2241; reines, Darstellung und Bestimmung 1397.  
 Tanninindigo, Constitution 1394.  
 Taririnsäure 717.  
 Tartronsäure, Bildungswärme 967, 984.  
 Technologisch-chemische Processe, Demonstration 281.  
 Tectochrysin 1580.  
 Tellur 309; Darstellung aus Tetradymit 316; Doppelhalogenverbindungen mit Kalium, Rubidium und Cäsium 317, 451; nicht isodimorph mit Schwefel 120; Löslichkeit in Jodmethylen 634; im periodischen System 121; Spectrum 149.  
 Temperatur, Einwirkung auf das Rotationsvermögen der Flüssigkeiten 46.  
 Temperaturen, niedrige, Reactionen 239.  
 Temperaturerhöhung beim Vermischen von Butter und Margarine mit Schwefelsäure 2203.  
 Teraconsäure, Verhalten bei der Destillation 695.  
 Teraconsäureester, neue Synthese 760.  
 Teracrylsäure 787.  
 Terbinerde 506.  
 Terebenten im Lavendelöl 1562.  
 Terpen, rechtes, aus dem russischen Terpentinöl, Werthigkeit 1553.  
 Terpene, Aldehyde der 1555.  
 Terpenreihe 1542, 1548; Ortsbestimmungen 1550, 1551.  
 Terpentinöl, amerikanisches 1554; Einwirkung von concentrirter Essigsäure 1555; Oxydationsproducte 787.  
 Terpenylsäure 1549; Constitution 787.  
 Terpinol im Lavendelöl 1562.  
 Terpin 1548.  
 Terpinen 1191.  
 Terpeneol, Constitution 1191; Methyläther 1552; Oxydation 1543; rohes, Untersuchungen 1552.  
 Terpeneolnitroschlorid 1549.  
 Tertiäramyltoluol 1030.  
 Tertiärbutylcarbinacetat 651.  
 Tertiärbutylcarbinbenzoat 651.  
 Tertiärbutylcarbinbromid 651.  
 Tertiärbutylcarbinbutyrat 651.  
 Tertiärbutylcarbinchlorid 651.  
 Tertiärbutylcarbinjodid 651.  
 Tertiärbutylcarbinisobutyryl 651.  
 Tertiärbutylcarbinol 650.  
 Tertiärbutylcarbintrimethylacetat 651.  
 Tertiärbutylphenol, Derivate 1190.  
 Tertiärbutyltoluol 1029.  
 Tertiärbutyltoluolsulfosäure, Anilid 1029.  
 Tertiärbutylxylo 1029.  
 Tetanusgift 2016.  
 Tetraacetyläthan, symmetrisches 837; Elektrosynthese 194.  
 Tetraacetylalabinsäurenitril 862.  
 Tetraacetylschleimsäure 802.  
 Tetraacetylschleimsäureester 799.  
 Tetraäthylacetone 1225.  
 Tetraäthylbernsteinsäure 745.  
 Tetraäthyläthylendiammoniumbromid, Krystallform 924.  
 Tetraäthylmethylen-diamin 915.  
 Tetraäthylphloroglucin, Constitution 1225.  
 Tetraalkyldiamidobenzhydrol, Condensation mit Dibenzyl-m-sulfanilsäure 1251.  
 Tetraalkyldiamidobenzophenon, Condensation mit Benzyl- $\alpha$ -naphthylamin und die dadurch bewirkte Herstellung von Farbstoffen der Rosanilinreihe 1252.  
 Tetraalkyldiamidodiphenylmethane, Darstellung blauerer schwefelhaltiger Farbstoffe 1237; Darstellung von Sulfosäuren 1237.  
 Tetrabenzoylchloralose 866.  
 Tetrabenzoylparachloralose 866.  
 Tetrabromazobenzol 1930.  
 Tetrabromcitronfluorescein 1376.  
 Tetrabromdihydroxybenzaldehyd, Darstellung 1413.  
 Tetrabromdipropylglycerinäther 675.  
 Tetrabromformalazin 1012.  
 Tetrabromphenolphthaloxim, Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure 1380.  
 Tetrabromphenylvaleriansäurenitril 1303.  
 Tetrabromresorcinbenzein 1387.  
 Tetrabromresorcinhydrocinnamylein 1387.  
 Tetrabromresorcinphenylacetatein 1387.  
 Tetracetylalabiose 853.  
 Tetracetylbenzylaminschleimsäureester 802.

- Tetracetylchloralose 866.  
 Tetracetylglallamid 1391.  
 Tetracetylparachloralose 866.  
 Tetracetylxylose 853.  
 Tetrachlorchinhydron 1507.  
 Tetrachlordiketopenten 845.  
 Tetrachlorhydrindon 1453.  
 Tetrachlorimidoketopenten 847.  
 Tetrachlorkohlenstoff, Molekulargewicht im flüssigen Zustande 38; bei der Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen 1250.  
 Tetrachlormethyläther 671.  
 Tetrachlormonobrombutencarbonsäure 702.  
 Tetrachlorphtalsäure 1457.  
 Tetrachlorpropan 626.  
 Tetradymit, Verarbeitung auf Tellur 316.  
 Tetraglycerin 659.  
 Tetraglyceryltetraacetat 659.  
 Tetrahydrobenzamid 1640.  
 Tetrahydrobenzoesäure 1639.  
 Tetrahydrobenzol 1021; Verbrennungswärmen 1016.  
 Tetrahydrocarbazol 1735.  
 Tetrahydrochinaldin, Nitrosamine von, Einwirkung von Harnstoff 1094.  
 Tetrahydrochinazolin 1852.  
 Tetrahydrochinazoline, Darstellung aus o-Amidobenzylaminen 1852.  
 Tetrahydrochinolin, Nitrosamine von, Einwirkung von Harnstoff 1094.  
 Tetrahydroisochinolin 1825.  
 Tetrahydroisochinolindithiocarbaminsäure 1826.  
 Tetrahydroisochinolylharnstoff 1827.  
 Tetrahydroketobenzol 1474.  
 Tetrahydromethylchinolin 1778.  
 Tetrahydronaphtalsäuredimethylester, Krystallform 612.  
 Tetrahydronaphtylenchlorhydrin 1038.  
 Tetrahydronaphtylenglycol 1037, 1040; gebromtes 1040.  
 Tetrahydronaphtylenoxyd 1038.  
 Tetrahydrophthalazin 1840.  
 Tetrahydrophthalsäuren, Bildungswärme 1016; Krystallographie 1348.  
 Tetrahydropicolin 1750.  
 Tetrahydropyridon 1744.  
 Tetrahydrotolylsäuren 1258.  
 Tetrahydroxylol 765.  
 Tetrajodaceton 828; symmetrisches 741.  
 Tetrajodacetylen und Dijodacetylen, Herstellung 634.  
 Tetrajoddiphenyl, Einwirkung auf Diäthylanilinsulfosäure 1936.  
 Tetrajodditolyl, Einwirkung auf Diäthylanilinsulfosäure 1936.  
 Tetrajodxylol 1057.  
 Tetramethoxyldihydrodiphtalylidiimid 1940.  
 Tetramethoxyldiphtallactonsäure 1401.  
 Tetramethoxyldiphtalyl, Derivate 1401.  
 Tetramethoxyldiphtalylidibromid 1402.  
 Tetramethoxyldiphtalylimid 1402.  
 Tetramethoxyhydrodiphtalylactonsäure 1401.  
 Tetramethoxymethylzimmetsäuremethylether 1407.  
 Tetramethoxyphenyldipiazin 1882.  
 Tetramethylalloxanthin 985.  
 Tetramethylammoniumbromid 920.  
 Tetramethylbernsteinsäure 744.  
 Tetramethyldiamidoazoxybenzol 1158.  
 Tetramethyldiamidodiphenylmethan 2168; Darstellung blauer Triphenylmethanfarbstoffe aus der Disulfosäure 1254.  
 Tetramethyldichinolin 1797.  
 Tetramethyldihydroxyheptamethylen 657.  
 Tetramethylendicarbonsäure, Gewinnung aus dem Butantetracarbonsäureäther 795.  
 Tetramethylentetracarbonsäure, Gewinnung aus dem Butantetracarbonsäureäther 795.  
 Tetramethylharnstoff 914.  
 Tetramethylhydursäure, Bildungswärme 966.  
 Tetramethyliretol 1575.  
 Tetramethylmethylen-diamin 915.  
 Tetramethylloxeton 786.  
 Tetramethylloxetoncarbonsäure 785.  
 Tetramethylphenyltriamidotriphenylmethan 1101.  
 Tetramethylpiperazin 1873; Reduction 1873.  
 Tetramethylstilben aus Dixyltrichloräthan 1074.  
 Tetramethyltolyltriamidotriphenylmethan 1103.  
 Tetramonitricupriammoniumbromid 684.  
 Tetramolybdänylmolybdänimid 573.  
 Tetranitrodioxyphenyltrichloräthan, Darstellung, Eigenschaften, Salze 1076.  
 Tetranitrodiphenyläthylendiamin 1100.  
 Tetranitroditertiärbutyldiphenyläthylendiamin 1100.  
 Tetranitrophenolphthalein 1382.  
 Tetranitroresorcinphenylacetatein 1388.  
 Tetraoxanthrachinolinchinon 1811.  
 Tetraoxydibenzyl-dicarbonsäure 1401.  
 Tetraoxydinaphthylmethan 1224.

- Tetraoxyoctolacton 728.  
 Tetraoxyxanthon aus Datiscin 1573.  
 Tetraphenyläthan 1022, 1032.  
 Tetraphenyldipiazin 1881.  
 Tetraphenylfurfuran 1469.  
 Tetrapropylmethylen-diamin 915.  
 Tetraphenylpyrazin 1890.  
 Tetraphenylpyridin 1474.  
 Tetraphosphorheptasulfid 367.  
 Tetraphosphorsulfid 367.  
 Tetraachweffligsäuretetraphenylgallein-äther 1518.  
 Tetrazolderivate aus Diazotetrazotsäure 1733.  
 Tetrazol- und Triazolverbindungen 1731; Constitution der von Bladin und von Andreucci dargestellten 1731.  
 Tetrazon 1963.  
 Tetrazylhydrazin 1734.  
 Tetrazylmethyldipyrzolon 1734.  
 Tetrolsäuredijodid und Acetylcendicarbonylsäuredijodid 699.  
 Thallium, Atomgewicht 12.  
 Thalliumspectrum 151, 152.  
 Thalliumsulfite, basische 312.  
 Thalliumsulfophosphat 368.  
 Thamnolesäure 1599.  
 Thee, Untersuchung 2265.  
 Theer als Desinfectionsmittel 2237; aus Eapenrinde 1169.  
 Thein und Coffein, Identität 988.  
 Theobromin, quantitative Bestimmung in den Cacaobohnen 2248; Bildungswärme 967, 987; in Nahrungs- und Genussmitteln 989; quantitative Trennung von Caffein 2248.  
 Theorie der chemischen Formen 18; der chemischen Wirkung 240; der Lösungen 46, 85.  
 Thermochemie 123; der Ionen 126.  
 Thermochemische Untersuchungen mit Harnstoffderivaten 963.  
 Thermoelektrische Eigenschaften der Elemente 166.  
 Thermometerablesung, Correctur 272.  
 Thermometerfüllung mit verdünnter Schwefelsäure 273.  
 Thermoregulator für bacteriologische Arbeiten 256.  
 Thermostat für 50 bis 300° 256.  
 Thermotropie Reaction 850.  
 Thetine, isomere 805, 806, 807.  
 Thiazole 1725.  
 Thiazoline, neue Darstellungsweise 1289; Darstellung aus Phosphorpentasulfid und Acylderivaten 1290.  
 Thiercellulose 880.  
 Thierchemie 2029.  
 Thierische Wärme 123.  
 Thiobiazolonderivate 1724.  
 Thiocarbaminchloride, secundäre 1119.  
 Thiodiglycolsäure 807.  
 Thiodiglycolsäureanhydrid 808.  
 Thiodiglycolsäurechlorid 808.  
 Thiodiglycolsäuredianilid 808.  
 Thiodiglycolsäuredimethylester 808.  
 Thiodinaphtyloxid, Darstellung 1204.  
 Thioglycolsäure, Verhalten im Stoffwechsel 803.  
 Thioharnstoff, Condensationsproducte mit  $\beta$ -Diketonen 970; Constitution 974, 1113; Einwirkung von Halogenketonen 1725; Fixirmittel 143; Wirkung auf einige Haloidderivate der Fettsäuren 972.  
 Thioharnstoffe 973; tertiäre 1118; substituirte, Entschwefelung 973.  
 Thiohydantoin 972, 975; Bildungswärme 987.  
 Thiohydantoinsäure 987.  
 Thiokohlen säureester der Cellulose 883.  
 Thiomethyloxybenzaldehyd, polymerer 1432.  
 Thionaphten 1677.  
 Thionursäure, Bildungswärme 967; Salze der Bildungswärme 967, 984.  
 Thionyläthylamin 911.  
 Thionylallylphenylhydrazon 1955.  
 Thionylamidoazobenzol 1104.  
 Thionylamidobenzoessäureäthylester 1104.  
 Thionylamine 908; der aliphatischen Reihe 911; der aromatischen Reihe 1101; ungesättigter Basen 912.  
 Thionylamylamin 911.  
 Thionylanilin, Condensationen mit primären, secundären und tertiären Aminen 1101; und dessen Homologe 1101.  
 Thionylaniline, substituirte 1102.  
 Thionylanisidin 1104.  
 Thionylbenzhydrylamin 1108.  
 Thionylbenzidin 1105.  
 Thionylbenzylhydroxylamin 1136, 1137.  
 Thionylbromaniline 1102.  
 Thionylbromid 315.  
 Thionylbromnaphthylamin 1105.  
 Thionylbromtoluidine 1103.  
 Thionylchloraniline 1102.  
 Thionylchlorid, Einwirkung auf Benzylamin und dessen Homologe 1106; Einwirkung auf Benzylamin 1105; Einwirkung auf Carbaminsäureester 972; Einwirkung auf aromatische Diamine 1105; Einwirkung auf Derivate des Phenylhydrazins 1957; Ein-

- wirkung auf Säureamide 995; gegen Amidophenole und Amidobenzoësäuren 1103; gegen Monamido- und Diamidoazobenzol 1104; und m-Amidobenzoësäure 1104.
- Thionylchrysoidin 1104.
- Thionylcumidine 1103.
- Thionyläthylhydrazon 911.
- Thionyldiamidoazobenzol 1104.
- Thionyldiamidostilben 1105.
- Thionyldijodanilin 1102.
- Thionyldinitromesidin 1103.
- Thionyldiphenylcarbazon 1958.
- Thionyldiphenylsulfocarbazon 1958.
- Thionylfluorxylin 1103.
- Thionylisobutylamin 911.
- Thionyljodanilin 1102.
- Thionylmesidin 1103.
- Thionylmethylamin 911.
- Thionylnaphthylamin 1104, 1105.
- Thionylnitranilin 1102.
- Thionylnitromesidin 1103.
- Thionylnitronaphthylamin 1105.
- Thionylnitrotoluidine 1103.
- Thionylnormalpropylamin 911.
- Thionylphenetidin 1104.
- Thionylphenyläthylamin 1107.
- Thionylphenylendiamin 1105.
- Thionylphenylhydrazon 1137.
- Thionylpseudocumidin 1103.
- Thionyltetrabromanilin 1102.
- Thionyltolidin 1105.
- Thionyltolubenzylamine 1107.
- Thionyltoluidin, Condensation mit aromatischen Aminen 1102.
- Thionyltoluidine 1102; substituirte 1103.
- Thionyltoluylendiamin 1105.
- Thionylxylin 1103; asymmetrisches 1103.
- Thionylxyline 1103.
- Thiooxalursäure, Phenylhydrazide derselben 1945.
- Thiophen, Einwirkung von Diazobenzolchlorid 1049.
- Thiophengruppe 1676.
- Thiophenreihe, Spaltungen 1676.
- Thiophosgen, polymeres 395.
- Thioalicylsäure, Darstellung 1327.
- Thiosemicarbazid, Abkömmlinge 1113.
- Thiosinamin, Fixirmittel 143.
- Thiotetrahydrochinazolin 1852.
- Thioverbindungen von Aldehyden der aromatischen Reihe und deren Ueberführung in Stilbenderivate 1431.
- Thiuret 1115; ein schwefelhaltiges Antisepticum 1117.
- Thiurete, Darstellung aus Alkyldithiobiureten 1117.
- Thomasphosphate, Untersuchung nach dem Schwefelsäure- und Salzsäureaufschließungsverfahren 2083.
- Thomasphosphatmehl, Bestimmung des Kalkgehaltes 2110; Nachweis der Verfälschung desselben 2083.
- Thonerde, reine, Darstellung aus Bauxit 526; Darstellung in der Industrie 529; kieselensäurefreie, Gewinnung 527; krystallinische, Herstellung 526; Trennung vom Eisen 2121; und Eisen, Abscheidung aus den damit verunreinigten Laugen 790.
- Thonerdehydrat, Darstellung 527.
- Thonfilter, hartgebrannte 249.
- Thonwaarenindustrie, Fortschritte 531.
- Thorerde und Uranidioxyd, Isomorphie 585.
- Thorium 396; Darstellung 403; Schwefelverbindungen 404.
- Thiombromid 404.
- Thoriumoxalat 404.
- Thoriumverbindungen 404.
- Thrane 721.
- Thujaketonäure 1544.
- Thujaketontribromid 1545.
- Thujaöl, hochsiedende Bestandtheile 1545.
- Thujetin 1577.
- Thujin 1577.
- Thujon, neue Derivate 1544.
- Thujonoxim, Verhalten gegen Phosphorpentoxyd 1550.
- Thujontribromid 1545.
- Thymacetin 1189; Darstellung 1189.
- Thymine 1985; ein Spaltungsproduct der Nucleinsäure 1984.
- Thyminsäure 1985.
- Thymochinmethylphenazin 1502.
- Thymochinnitrilid 1502.
- Ticonin 1789.
- Tiglinäuredibromür 698.
- Titan 396; Darstellung aus seinen Alkali- oder Erdalkaliverbindungen 564; specifisches Gewicht 402.
- Titanate, Darstellung 403.
- Titanchlorid, Schmelzpunkt 98.
- Titanomolybdänsäure, Zirkonomolybdänsäure 580.
- Titanoxyd, Verhalten bei hoher Temperatur 206.
- Titansäure, Färbungen durch, auf Töpferwaaren 533; Verbindung mit Oxalsäure 748; Verhalten gegen Phosphorsalz 402.
- Titerstellung von Normalsäuren und Normalalkalien 2047.



- Töpferindustrie, in den Vereinigten Staaten 532.  
 Tolazon 1840.  
 Tolazondioxyd 1840.  
 Tolidin, Condensation mit Phenylendiaminen und ihren Homologen 1166; Darstellung einer neuen Base durch Condensation mit Formaldehyd 1167; Darstellung durch Elektrolyse 1079; Elektrolytische Darstellung 195.  
 Toluchinolinchlorid 1714.  
 Toluchinon-di-p-tolyimid 1513.  
 Toluide, die in zwei Modificationen auftreten 1110.  
 Toluidin, Chloriderivate 1097; Darstellung durch Elektrolyse 1079; Einwirkung auf Dibrombernsteinsäure 1124.  
 Toluidinazobrenzcatechin 1933.  
 Toluidinazohydrochinon 1934.  
 Toluidinomethylenglutaconsäuremonomethylester 781.  
 Toluidinoxylchlorphosphin 1109.  
 Toluidinsulfosäuren, alkylirte 1131.  
 Tolunitril, Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid 1291.  
 Toluol, Einwirkung von Malonylchlorid 1485; Einwirkung von Sulfurylchlorid 1024; kritische Größen 25; Methode zur Reinigung 1024; und m-Xylol, Condensation mit Zimmtsäure 1306.  
 Toluolazocyanessigester 1935.  
 Toluolazonaphtalin 1931.  
 Toluolazonaphtol, Reduction 1928.  
 Toluolazophenetol, Reduction 1927.  
 Toluoldicarbonsäure 1360.  
 Toluolsulfinsäureäthyläther 1085.  
 Toluolsulfinsäuremethylester 1087.  
 Toluolsulfochlorid 1024.  
 Toluolsulfonsäure, Anilide, Methylanilide und Aethylanilide der 1122.  
 Toluolsulfonsäuremethylester 1087.  
 Toluolsulfonsäure 1907; Darstellung 1090; Löslichkeit des Baryumsalzes 1906.  
 Tolylacrylamid 960.  
 Tolylendiamin, Oxydation mit Natrium-superoxyd 1097.  
 Tolylendiamincarbonäure, Derivate 1793.  
 Tolylendiaminsulfosäure, Derivate 1791.  
 Tolylendiazosulfid 1914.  
 Tolylsäure 1637.  
 Tolylsäuredihydrobromid 1637.  
 Tolylsäuren, hydrirte 1258.  
 Tolylsäuren, jodirte und jodosirte 1297.  
 Tolylsulfotolenylamidinsäureanhydrid 1291.  
 Tolylamidooxybiazolon 1725.  
 Tolylamidothiobiazolon 1725.  
 Tolylantipyridin 1695.  
 Tolylazotolylphenylpyrazolcarbonsäure 1691.  
 Tolybenzimidophenyläther 1267.  
 Tolydibromsuccinamid 1130.  
 Tolyldimethylchinolylthioharnstoff 1796.  
 Tolyldiphenylmaleinimid 1361.  
 Tolylfumaramid 1129, 1130.  
 Tolyglyoxal 1436.  
 Tolyhydrazin, Einwirkung der Chloride zweibasischer Säuren 1944.  
 Tolyjodidchlorid 1061, 1062.  
 Tolyketotetrahydrochinazolin 1853.  
 Tolymlamamid 1129, 1130.  
 Tolymlalaminsäure 1129.  
 Tolymlalimid 1129.  
 Tolyloxazolin 1289, 1290.  
 Tolyphenthiazolin 1288.  
 Tolyphenylbenzenylamidin 1422.  
 Tolyphenylketon, Diphenylhydrazone 1961; Hydrazon desselben 1960.  
 Tolyphenyloxybiazolon 1725.  
 Tolyphenylpyrazolcarbonsäure 1691.  
 Tolyphenylthiobiazolon 1725.  
 Tolyppiperazon 1944.  
 Tolyrosindulin, Darstellung von Sulfosäuren desselben 1901.  
 Tolylsulfanilid 1123.  
 Tolylsulfonäthylanilid 1123.  
 Tolylsulfonmethylanilid 1123.  
 Tolylsulfonoxy-sulfobenzid 1122, 1123.  
 Tolythiazolin 1290.  
 Tolythiotetrahydrochinazolin 1854.  
 Tolypyridin 1697.  
 Tolysal 1697.  
 Tonen 144, 145.  
 Torsionsviscosimeter 275.  
 Toxikologische Reactionen 2245.  
 Toxikologische Untersuchung der Metalle 2051.  
 Traubenkernöl, Constanten 2173.  
 Traubenzucker, Abbau 858; Nachweis im Harn 2209; neue Reactionen 2223; Reaction 2223; Umwandlung in Glycogen 900.  
 Trehalose, ein Ferment, das Glucose spaltet 878; Spaltung in Glucose 2000.  
 Trehalum, ein neues Kohlenhydrat 895.  
 Triacetyl-bromgallussäure 1396.  
 Triacetylchitenin 1624.  
 Triacetyldibromgallussäure 1396.  
 Triacetyldibromgallussäure - Methyläther 1396.  
 Triacetylgallanilid 1390, 1391, 1393.  
 Triacetylgallussäure, Derivate 1390.

- Triacetyltriamidobutylbenzol 1190.  
 Triäthylblei, Darstellung 1015.  
 Triäthylborsäureester, Molekularvolumen 29.  
 Triäthylglycerinäther 665.  
 Triäthylidendisulfonsulfid 817.  
 Triäthylidentrylsulfid 816.  
 Triamidobenzanilid 1715.  
 Triamidobutylbenzol 1190.  
 Triamidochinon 1508.  
 Triamidophenol 1179; Salze 1179.  
 Triamidophloroglucin 1225.  
 Triaminkobaltsalze 432.  
 Triazinderivate 1729.  
 Triazol, Derivate 1735.  
 Triazolderivate 1729; aus Cyanphenylhydrazinen 1726; aus Amidoguanidin 1732.  
 Triazoldicarbonsäure 1733.  
 Triazole 1726.  
 Triazolkörper und Dicyanphenylhydrazin von J. A. Bladin, Constitution 1731.  
 Triazol- und Tetrazolverbindungen, Constitution der von Bladin und der von Andreocci dargestellten 1731.  
 Tribenzolsulfontrimethylentriimid 1089.  
 Tribenzoyldibromgallussäure 1396.  
 Tribenzoylgallanilid 1393.  
 Tribenzoylschleimsäureester 802.  
 Tribenzylamin 1132.  
 Tribromacetonitril 1002.  
 Tribromcitrazinsäure 983.  
 Tribromdinitrophenetol 1081.  
 Tribromnitroresorcin-Diäthyläther 1081.  
 Tribromnitroresorcin - Dimethyläther 1081.  
 Tribromorthophosphorsäuretoluid 1126.  
 Tribromphenol, symmetrisches, Aether 1175.  
 Tribromtetramethylen-carbonsäure 796.  
 Tribromthymylphosphorsäureäther 1052.  
 Tribromtrinitrobenzol, Einwirkung von Natriumalkoholaten 1081.  
 Tributyltrityl-methan, Trinitroderivate 1085.  
 Tributyltrixyl-methan, Trinitroderivate 1085.  
 Tricarboniumsulfidhexabromid 804.  
 Trichloracetyl-amidoacetophenon 1870.  
 Trichloracetylchloracrylsäure 839.  
 Trichloracetylchlor-methylacrylsäure 840.  
 Trichloracetylchlorcrotonsäure 838.  
 Trichloracetylchlor-methylcrotonsäure 842.  
 Trichloräthylalkohol 649.  
 Trichloräthylidenacetone 824.  
 Trichlorbrenztraubensäure 730.  
 Trichlorbrenztraubensäureäthylester 730.  
 Trichlorbutylidenacetophenon 823.  
 Trichlorcitrazinsäure 983.  
 Trichlordiketomethylpenten 845.  
 Trichlordiketopenten 844; symmetrisches 845.  
 Trichlordithienyl 1678.  
 Trichloressigsäure, Elektrolyse 687; Verhalten bei hoher Temperatur 687.  
 Trichloressigsäuretrichlormethylester 687.  
 Trichlorimidoketopenten 847.  
 Trichlormesitylen 1025, 1056.  
 Trichlormethyloxyd 670.  
 Trichlormethylsulfosäurechlorid 809.  
 Trichlororcin 841.  
 Trichlorpropan 626.  
 Trichlorsubdihydrosantogenenlacton 1365.  
 Trichlortribromthienyl 1678.  
 Trichter 249, 250.  
 Tridekaphenylendibromid 1051.  
 Trihydrazinbiodhydrat 1938.  
 Triisallylborsäureester, Molekularvolumen 29.  
 Triisooamylborsäureester, Molekularvolumen 29.  
 Triisobutylborsäureester, Molekularvolumen 29.  
 Trijodessigsäure 751; Einwirkung von Jodsäure 687.  
 Trijodmesitylen 1055.  
 Triketohydrinden -  $\beta$  - phenylhydrazon 1476.  
 Trimethenylring, Spaltung 777.  
 Trimethoxymethylcumarsäure-Methyläther 1407.  
 Trimethyläthylaldehyd 650.  
 Trimethyläthylen 621; im käuflichen Amylen 623; Verhalten gegen Nitrosylchlorid 645.  
 Trimethylamin, Einwirkung von Propylenbromid, Isobutylbromid, Pseudobutylbromid und Amylenbromid 919, 920.  
 Trimethylaminäthylenbromid 920.  
 Trimethylaminbromhydrat 919, 920.  
 Trimethylaminchlorjod 1744.  
 Trimethylaminvaleriansäure 943; Chlorür 943; Jodür 943.  
 Trimethylbernsteinsäure, Bildung aus Camphersäure 763.  
 Trimethylcarbinol 1013; thermische

- Ausdehnung und Molekularvolumen 92.
- Trimethylen, Additionswärme von Brom 632; Structur 165.
- Trimethylenbenzamidin 1866.
- Trimethylenbromid, Einwirkung von Natriumphenyldiazin 1691.
- Trimethylenchlorid 626.
- Trimethylendiamin 932.
- Trimethylen dicarbonsäureester, fumaroider 1686.
- Trimethylen disulfon, Verseifung 677.
- Trimethylenphenyläther 1175.
- Trimethylessigsäures Calcium und Barium 690.
- Trimethylolmilchsäurelacton 729.
- Trimethyloxytetrahydronaphthylammoniumhydroxyd 1039.
- Trimethylphloroglucin 1581.
- Trimethylvinylammoniumbromid 920.
- Trinitrobenzanilid 1715.
- Trinitrobutyltoluol, Krystallform 1085.
- Trinitrobutylxylol, Krystallform 1085.
- Trinitromesitylen 1056.
- Trinitrophenyloxamid 1120.
- Trinitrophenloroglucin 1225.
- Trinitrophenloroglucindimethyläther 1081.
- Trinitrophenloroglucindimethyläther 1082.
- Trinitrophenloroglucintribenzyläther 1082.
- Trinitrophenloroglucintriisopropyläther 1082.
- Trinitrophenloroglucintrimethyläther 1081.
- Trinitrophenloroglucintripropyläther 1082.
- Trinitroxanil 1120.
- Trioxanthrachinolinchinon 1810.
- Trioxyaurein aus Brenzcatechin 1255.
- Trioxybuttersäure, Zersetzungsproduct des Rohrzuckers 877.
- Trioxydehydroiren 1441.
- Trioxyglutarsäure, Zersetzungsproduct des Rohrzuckers 877.
- Trioxyhexahydro-p-cymol 1548.
- Trioxymethylisochinolin 1832.
- Trioxymethylisocumarin 1832.
- Trioxyverbindungen, aromatische, Farbenreactionen 2238.
- Triphendioxazin 1096.
- Triphenylacetoneitril, Darstellung 1243.
- Triphenylbenzol 1443, 1469.
- Triphenylbenzoylbuttersäurenitril 1467.
- Triphenylbenzylidihydropiazin 1885.
- Triphenylcarbinol, Darstellung 1243.
- Triphenylcarbinolcarbonsäure 1146.
- Triphenylhexahydropyrazin 1891.
- Triphenylmethan 1022; Bildung aus Magnesiumdiphenyl 1014; Löslichkeit in Benzol 1031.
- Triphenylmethanazonaphthol 1146.
- Triphenylmethan carbonsäure 1146.
- Triphenylmethan cyanid 1146.
- Triphenylmethan farbstoffe, Darstellung 1253; Darstellung mit Hülfe von Tetrachlorkohlenstoff 1250; basische, blaue bis blaugrüne 1254; blaue, Darstellung 1254.
- Triphenylmethan leukosulfosäuren 1251.
- Triphenylmethanreihe, Darstellung von alkylsubstituirten, alkalischen Farbstoff sulfosäuren derselben 1251; Darstellung von violetten Säurefarbstoffen 1253; Farbstoffe 1255.
- Triphenyl- bzw. Diphenyl naphthylmethan farbstoffe, Darstellung 1252.
- Triphenyloxazol 1722.
- Triphenylphenol, Acetylderivat 1468.
- Triphenylpiperazin 1891.
- Triphenylpyrazol 1691.
- Triphenylpyrazolcarbonsäure 1691.
- Triphenylrosanilin, Darstellung 1250.
- Triphenyltetrahydropyrazin 1891.
- Triphenylvinylalkohol 1032.
- Triphloroglucid 1581.
- Triphloroglucinchlorid 1581.
- Tripropylbetain der Essigsäure (Aethanoyltripropyläthin) 933.
- Tristyrylamin 1142.
- Triäulfo benzoësäure, Triamid, Trianilid, Dichlorid und Trichlorid der 1285.
- Trithioacetaldehyde, Oxydation 816.
- Trithioaldehyd, Verhalten im Stoffwechsel 803.
- Trithiodilactylsäure 808.
- Trithiomethoxybenzaldehyd 1433.
- Trithiooxybenzaldehyd 1432, 1433.
- Trithiosalicylaldehyd 1431.
- Tritoluylen triamin 1509.
- Tritolylguanidin 1120.
- Trockenapparat für beliebig constante Temperatur im luftverdünnten Raume 260.
- Trockenofen zum Trocknen im Wasserstoff 259.
- Trockenschränke 258.
- Trockensubstanz, Bestimmung bei pharmaceutisch-chemischen Arbeiten 2161; in der Milch, Bestimmung 2194.
- Trockne Gase, Rkk. 235.
- Trocknen über Schwefelsäure, Fehlerquelle 261.
- Trona, künstliche 284, 285.
- Tropasäure 1607.
- Tropidin 1606.

- Tropin 1605, 1607, 1748; Herstellung 1606.
- Truxen, Kohlenwasserstoff, Bildung aus Phenylpropionsäure und aus Hydrindon 1044.
- Truxillanilsäure 1363, 1364.
- Truxillfluorescein (hydrat) 1363.
- Truxillsäureäthyläther 1364.
- Truxillsäureanil 1363.
- Truxillsäureanilid 1364.
- Truxillsäuren 1363.
- Truxillsäurephenylhydrazid 1364.
- Tuberculin, Zusammensetzung 1989.
- Tunicin 880.
- Turacin, ein thierischer, kupferhaltiger Farbstoff 1586.
- Turacoverdin 1587.
- Tussurseeide, Constitution 1991.
- Ueberchlorsäure, Darstellung 303.
- Ueberführung der Monochloride in Dibromide 625.
- Uebersättigte Lösungen 104.
- Ueberschwefelsäure, Molekulargewicht 314.
- Ultramarin 530.
- Ultraviolette Strahlen, Photographie 148.
- Umsetzung, chemische 237.
- Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff 694; mit 4 At. Sauerstoff 757; Umlagerungen 694; welche durch Kochen mit Natronlauge aus den  $\beta$ - $\gamma$ -ungesättigten Säuren entstehen 704.
- Ungesättigte Verbindungen, Reactionen 1215.
- Universalapparat 257.
- Unlösliche Salze, elektromotorische Kräfte 171.
- Unterbromige Säure, Amide 958.
- Unterchlorige Säure, zur Kenntniss der gemischten Anhydride 958.
- Unterjodige Säure, Amide 959.
- Untersalpêtrige Säure 338, 339; Darstellung 338.
- Unterschwefelsäure, Molekulargewicht 314.
- Unterschwefligsaures Natrium, Oxydation mit übermangansaurem Kalium 2065; Titration mit übermangansaurem Kalium 2049.
- Uramide 961.
- Uramidoamidomethane 962.
- Uramidobarbitursäure 986.
- Uramidodinitrophenylsäure 1185.
- Uramil, Bildungswärme 984.
- Uramine 961.
- Uraminide 962.
- Uran 572, 2125; colorimetrische Bestimmung in Mineralien 2129; Darstellung bei hoher Temperatur 585; Verdampfung 203.
- Urandioxyd, krystallisirtes, Darstellung und spezifisches Gewicht 585.
- Uranil, Bildungswärme 966.
- Uransulfate, basische 312.
- Ureide, polybasische 983; thermochemische Untersuchung 964.
- Ureidopropionsäure 938.
- Ureidopropionsäuremethylester 938.
- Ureometer 2213.
- Urimide 961.
- Urimido-Benzoylacetone 972.
- Urimine 961.
- Urobilin im Harn, Methode der quantitativen Bestimmung 1588; quantitative Bestimmung im Harn 2215.
- Urochloralsäure, Constitution 863.
- Urochrom., Bildung von Benzoylderivaten 1588.
- Urorosein 1590, 2216.
- Urson 1585.
- Vaccinium Arctostaphylos, Bestandtheile 793.
- Vacuumtrockenapparate 280.
- Valeriansäure, active, und activer Alkohol, Bereitung aus Fuselöl 652; Drehungsvermögen 45; Drehungsvermögen ihrer Ester 45.
- Valerolacton, Darstellung 724, 1750.
- Valeronaphthalid 1143.
- Valeryltrimethylammoniumbromid 920, 921.
- Vanadin 572; Bildung von Sulfosalzen 586; colorimetrische Bestimmung neben großen Mengen von Eisen 2094; Photochemie 137.
- Vanadinhaltige Steinkohle, Analyse 586.
- Vanadinoxalsäure 436.
- Vanadinsäure, Trennung von Chromsäure 2094; Verhalten gegen Oxalsäure 434.
- Vanadium, Darstellung im elektrischen Ofen 201.
- Vanillin 2241; Darstellung aus Aldehydguajacoloncarbonsäure 1350; Herstellung 1436; in Sumatrabenzoe 1567.
- Vaselinöle und schwere Mineralöle, Raffiniren 618.
- Veilchenaroma 1441.
- Veratrum crystallisatum 1664.
- Veratrumsaure Kalk, Verhalten bei der trockenen Destillation 1350.

- Verbindungen der Fettreihe 613.  
 Verbrennung 278.  
 Verbrennungspunkt 230.  
 Verdampfungsgeschwindigkeit in verschiedenen Atmosphären 36.  
 Verdampfungswärmen einiger organischer Verbindungen 35.  
 Verdunstungsvermögen, Bestimmung der Molekulargröße 69.  
 Verseifung für analytische Zwecke 2177.  
 Verwittern gewisser Sulfate 99.  
 Vinylbrucin 1863.  
 Vinylbrucinverbindungen 1863.  
 Vinylcyanür 1007.  
 Vinyläthylmethylbenzylamin 1829.  
 Vinylverbindungen 1863.  
 Violursäure, Farbe der Lösungen 162, 163.  
 Viscoid 884.  
 Vitin 1585.  
 Volumänderungen in wässrigen Lösungen 59.  
 Volumenometer 269.  
 Volumetrische Methode zur Bestimmung einiger Metalle und Alkaloide 2050.  
 Vorlesungsversuche 276.  
 Wachs aus Chaywurzel 1593; Wachs im Chloroformauszuge der Weinbeeren 1586; aus Kamala 1594.  
 Wachsorten 714.  
 Wäageapparat 271.  
 Wägungen, Neuerungen 271.  
 Wärme, specifische, der Flüssigkeiten, Methode zur Messung 28; des Wassers 26; des Wassers zwischen 0° und 31° 27; des überschmolzenen Wassers 27.  
 Wärmeentwicklung bei der Verbindung des Broms mit einigen ungesättigten Körpern der Fettreihe 632.  
 Wärmeleitung der Flüssigkeiten, Theorie 28; von Metallen, Vorlesungsversuch 276.  
 Wärmetönungen bei der Mischung von Aminen mit Säuren 1093.  
 Wässrige Lösungen, Erforschung durch Bestimmung der specifischen Gewichte 62.  
 Wallnussöl, Prüfung 2173.  
 Wallnussölsäure, Bindung von Salpetrigsäureanhydrid 720.  
 Waschapparat 248.  
 Wasser 2058; Apparat zur Extraction und Bestimmung der darin gelösten Gase 2059; bacteriologische Prüfung 2060; Bestimmung des darin gelösten Sauerstoffs 2058, 2059; an Glas, Capillaritätsconstante 36; Dissociation 220, 221, 222; Einfluß auf chemische Reactionen 235, 236; katalytische Wirkung 234; Molekulargewicht im flüssigen Zustande 38; Sterilisirung 1995; Zusammensetzung 6, 9.  
 Wasseranalyse, Anwendung von Natriumsuperoxyd 2060.  
 Wasserbad 260.  
 Wasserbäder 257.  
 Wasserbestimmung in der Butter 2203.  
 Wasserdampf, Dichte des Dampfes 8; Zersetzung durch Magnesium 278.  
 Wassergas, Verwendung 394.  
 Wasserproben aus der Tiefe, Apparat zur Entnahme derselben 2059.  
 Wasserstandsanzeiger, pneumatischer 252.  
 Wasserstoff 285; Atomgewicht 6; Atomgewicht, Dichte, Molekulargewicht, kritische Temperatur 8; Vereinigung mit Sauerstoff 290.  
 Wasserstoffapparat 246.  
 Wasserstoffsperoxyd 2058; Einwirkung des Lichtes 1994; in der Luft 296; Molekulargewicht und Brechungsvermögen 293; Molekulargewicht 294; Nachweis 2061; Reactionen 295; Zerlegung durch die Zellen 296.  
 Wasserstrahlluftpumpe 243.  
 Wechselströme, Elektrolyse durch 197.  
 Wein, Altern 2007; Beurtheilung auf Grund der chemischen Untersuchung 2161; Nachweis und Inversion des Rohrzuckers 870; schweflige Säure, zusammengesetzte Aether und Glycerin in demselben 2162.  
 Weine und Moste des preussischen Weinbaugebietes, Zusammensetzung 2160.  
 Weinessig, natürlicher, Zusammensetzung 2170.  
 Weinsäure, Dichten verdünnter Lösungen 61; Formel 791; Gewinnung 789; stereoisomere, Giftigkeit und Formel für die Messung derselben 791; Ketonverbindung 792; Nachweis und Bestimmung von Blei in derselben 2142; Nachweis in Citronensäure 2171; Oxydation in Gegenwart von Eisen 792; Prüfung auf metalli-

- sches Blei und Bleiverbindungen 2171; Reinigung 791.  
 Weinsäurederivate des Benzylamins 1130.  
 Weinsäureester, Drehungsvermögen 64; Einfluß organischer Lösungsmittel auf das Drehungsvermögen 65.  
 Weinsäure Salze, Drehungsvermögen 223.  
 Weinstein, colloidal 116.  
 Weizenkorn, Proteide desselben 2024.  
 Weldonproceß 299.  
 Wismuth 369, 2090; elektrolytische Fällung 2094; elektrolytische Trennung vom Blei 2138; elektrolytische Trennung vom Kupfer 2138; elektrolytische Trennung vom Quecksilber 2146; Metallurgie 378; Raffinierung 379; Spectrum 149, 154; Trennung vom Blei 2147; Trennung vom Kupfer 2138, 2139; von Blei und Kupfer, elektrolytische Trennung 2138.  
 Wismuthammoniumfluorid 409.  
 Wismuthchlorid, Lichtempfindlichkeit 134.  
 Wismuth- und Magnesiumamalgame, spezifisches Gewicht 109.  
 Wismuthgallanilid 1394.  
 Wismuthhalbid, Einwirk. von Alkalichlorid 484.  
 Wismuthjodid, Löslichkeit in Jodmethylen 634.  
 Wismuthjodür, Löslichkeit 103.  
 Wismuthmagnesiumgallat 1390.  
 Wismuthphenolate, pharmakologische und therapeutische Wirkung 1173.  
 Wismuthphosphat 368.  
 Wismuthsalze, basische 1313; basische organische, Herstellung 1390.  
 Wismuthsubgallat (Dermatol) 1314; Darstellung und Constitution 1389.  
 Wismuthverbindung des Gallussäure-Methyläthers 1396.  
 Wismuthverbindungen, photochemisches Verhalten 133.  
 Wolfram 572; Darstellung aus seinen Alkali- oder Erdalkaliverbindungen 564; Darstellung im elektrischen Ofen 201; Einwirkung verschiedener Gase 572; reines, Gewinnung 583.  
 Wolframate, Lichtempfindlichkeit 135.  
 Wolframeisen, Beobachtungen 583.  
 Wolframoxalsäure 435.  
 Wolframoxychlorid 572.  
 Wolframsäure, Verhalten gegen Oxalsäure 434.  
 Wolframsaures Chromoxyd, krystallisiertes 584.  
 Wolframsulfochlorid 573.  
 Wolframverbindungen, photochemisches Verhalten 133.  
 Wolframylchlorid, Einwirkung von Ammoniakgas 584.  
 Wolle, Färben und Bedrucken 1222; Beizen mit Chrom 1991.  
 Wollfärbung in Kupfergefäßen 1990.  
 Wollfett 1236, 2185; reines 2187; unvollkommen gereinigtes, Adeps lanae 2185; Nachweis von fremden Fetten 2185, 2186, 2187; Untersuchung 2185; Verseifung 2187.  
 Würze, Colorimetrie 2165.  
 Xanthalin, ein neues Opiumalkaloid 1659.  
 Xanthin, Bildungswärme 987; Verbreitung in den Organen 2033.  
 Xanthinbasen, Trennung von der Harnsäure 2249.  
 Xanthinkörper des Harns 994; Kupferoxydulverbindungen 990.  
 Xanthokobaltbromid, Leitfähigkeit 424.  
 Xanthokobalt-Diaminkobaltnitrit 431.  
 Xanthokobalt-Kobaltdinitrit 431.  
 Xanthokobaltsalze, Darstellung 429.  
 Xanthokobaltsulfat, saures 430.  
 Xanthon, Hydrol des 1257.  
 Xanthorrhoecharze 1569.  
 Xanthydrol 1257.  
 Xanthydroläther 1258.  
 Xylaldiphenylmaleid 1362.  
 Xylaldiphenylmaleimidin 1362.  
 Xylan 851; im Aepfelsaftpektin 853.  
 Xylenol, unsymmetrisches 1187.  
 Xylenolacetat 1189.  
 Xylenolpikrat 1177.  
 Xylenolsalol, Darstellung 1320.  
 Xylenolsulfosäure 1188.  
 Xylidin 1137.  
 Xylocatechin 1188.  
 Xylocatechinmonomethyläther 1188.  
 Xylol, Einwirkung von Sulfurylchlorid 1024; kritische Größen 25; seine Monochloride und ihre Beziehungen zu den Chlor-o-toluylsäuren 1295; und Toluol, Condensation mit Zimmtsäure 1306.  
 Xylole, Einwirkung von Malonylchlorid 1485.  
 Xylolsulfamid 1057.  
 Xylolsulfochlorid 1024.  
 Xylolsulfon 1024.  
 Xylolsulfonsäuren, Umlagerungen 1091.  
 Xylose 851; Gewinnung aus Abfall-

- laugen der Strohpapierfabrikation 851.  
 Xylyläthylxylylketon 1452.  
 Xylylendiamin 1839.  
 Xylylendiazosulfid 1914.  
 Xylylendiphtalimid 1839.  
 Xylylenimin 1839.  
 Xylylrosindulin, Darstellung von Sulfosäuren 1901.  
 Xylylvinylylketon 1452.
- Zähne, ihre Mineralstoffe 355.  
 Zellkern, chemische Beschaffenheit 1986.  
 Zersetzungsapparat, elektrolytischer 192.  
 Ziegenmilch, Nachweis derselben in der Kuhmilch 2188.  
 Zimmtsäure, Condensation mit Toluol und m-Xylol 1306; Zersetzung beim Erhitzen 1286.  
 Zimmtsäurebenzoesinolester 1569; in Sumatrabenzö 1567.  
 Zimmtsäuredibromid, opt. Drehungsvermögen 1304; Trennung in optisch active Componenten 1305.  
 Zimmtsäuredibromide, optisch active 1305.  
 Zimmtsäuredichlorid, optisch actives 1304.  
 Zimmtsäurephenylpropylester in Sumatrabenzö 1567.  
 Zimmtsäureresinotannolester 1589; in Sumatrabenzö 1567.  
 Zimmtsäureverbindungen des Eugenols und des Kreosots 1320.  
 Zink 474, 2132; metallisches, Darstellung 477; Darstellung aus seiner Lösung durch Elektrolyse 478; elektrochemisches Aequivalent 475; elektrolytische Abscheidung 476; elektrolytische Bestimmung 2133; metallisches, elektrolytische Gewinnung aus Zinkblende 476; elektrometallurgische Gewinnung 476; Gewinnung 477; Gewinnung auf nassem Wege 476; maßanalytische Bestimmung 2133; arsenhaltiges, Reinigung 478; Spectrum 149; technische Bestimmung 2132; Trennung von Blei und Nickel durch Wasserstoffsuperoxyd 2144; Verbrennung 280; Antimon, Eisen und Kupfer, maßanalytische Bestimmung 2139; und Cäsium, Doppelchloride, -bromide und -jodide 473.
- Zinkäthyl, Schmelzpunkt 98.  
 Zinkammoniumfluorid 409.  
 Zinkblende, silberreiche, Behandlung 477; elektrolytische Verarbeitung 477.  
 Zinkboracit 519.  
 Zinkbromborat 519.  
 Zinkcäsiumhaloide 459.  
 Zinkchlorid und Alkali- oder Erdalkalisulfate, Gewinnung 478.  
 Zinkchloriddiamid 334.  
 Zinkdiammoniumchlorid 333.  
 Zinkdiammoniumsulfat 332.  
 Zinkisopropyl, Darstellung und Eigenschaften 1014.  
 Zinkmanganat, Einwirkung der Wärme 540.  
 Zinkmanganit, Darstellung 540.  
 Zinkmethyl, Schmelzpunkt 98.  
 Zinkoxyd, Verhalten bei hoher Temperatur 206; Verlust an Zink während des Glühens desselben 2132.  
 Zinkphenylhydrazinsulfat 1942.  
 Zinksilicat, Darstellung 401.  
 Zinkstaub, Analyse 2106; Gegenwart von Ammoniak in demselben 2073.  
 Zinksulfat, Dichten verdünnter Lösungen 61.  
 Zinksulfatdiamid 334.  
 Zinksulfid, basisches 311.  
 Zinksulfophosphat 368.  
 Zinn 396, 2106; elektrischer Widerstand 180; Fällung aus sauren Lösungen 405; Gewinnung aus Weisblech 405; und seine Oxyde 405; Spectrum 149, 154; Trennung von Blei u. Antimon 2145; Verdampfung 203.  
 Zinnchlorid, Flüchtigkeit 405.  
 Zinndiammoniumchlorid 334.  
 Zinnjodid, Löslichkeit 103; Löslichkeit in Jodmethylen 634.  
 Zinnsäure, Verbindung mit Oxalsäure 748.  
 Zinnsalz, Analyse 2106.  
 Zinnsalze, Druckverfahren 138.  
 Zinnschlacken, Zersetzung nach der Fluoridmethode 2106.  
 Zinnstein, Untersuchung 2106.  
 Zinnsulfophosphat 368.  
 Zirkon, Flüchtigkeit und Reduction durch Kohlenstoff 201.  
 Zirkonium 396; Darstellung 403.  
 Zittwer 2026.  
 Zucker, Dichten verdünnter Lösungen 61; Fällbarkeit durch Kalk 875; Fehlerquellen beim Nachweis im Harn 2209; Graufärbung 549; kry-

- stallisierter, Bestimmung in der eingekochten Masse 2226; Methylenblau zum Nachweis desselben im Harn 2212; in den Muskeln 888; Nachweis im Harn 2211; reducirende, gewichtsanalytische Bestimmung durch alkalische Kupferlösungen 2222; Verhalten beim Kochen mit Wasser 871.
- Zuckerart im Harn, bisher nicht beobachtet 900.
- Zuckerarten 849; Reaction gegen Boraxlösung 850; im thierischen Organismus, Verhalten 900; ihre Verbindungen 850.
- Zuckerbestimmung, colorimetrische 2225; polarimetrische 2226; quantitative und qualitative mittelst Phenylhydrazin 2221; durch Blumenteiweiße 2255; im Harn nach Einführung von Benzoesol 2211; in condensirter Milch 2196; in der Zuckerrübe 2225.
- Zuckerfabrikation, Anwendung von Calciumbisulfit 872.
- Zuckergehalt in jungen Weinen 2163.
- Zuckerkalk, Zersetzungsproduct 877.
- Zuckerrübensaft, Verfahren, um die eiweißartigen und coagulirbaren Stoffe zu scheiden 872.
- Zuckersäfte, Reinigung durch pulverförmiges Kalkhydrat 875.



## Formel-Register.

### C<sub>1</sub>-Gruppe.

CH<sub>4</sub> Methan 8. 22. 613. 723.  
 CN<sub>2</sub> Diazotetrazol 1733. 1734.  
 CCl<sub>4</sub> Tetrachlorkohlenstoff 1250. 1254.  
 — Kohlenstofftetrachlorid 630. 631.  
 671.  
 CS<sub>2</sub> Schwefelkohlenstoff 804.

### — I II —

CHN Cyanwasserstoff 322. 997. 998.  
 2206.  
 CHCl<sub>3</sub> Chloroform 98. 627. 628. 629.  
 630. 631. 649. 681. 1321. 1938.  
 2208.  
 CHJ<sub>3</sub> Jodoform 633. 751. 820. 1938.  
 2157. 2158. 2159.  
 CH<sub>2</sub>O Formaldehyd 659. 666. 667. 668.  
 670. 677. 730. 736. 814. 815.  
 915. 931. 1085. 1089. 1094.  
 1158. 1166. 1167. 1183. 1224.  
 1238. 1239. 1250. 1254. 1255.  
 1819. 2168.  
 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ameisensäure 62. 187. 330. —  
 659. 680. 793. — Salze 681.  
 684.  
 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Cyanamid 929.  
 CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> Methylenjodid 734.  
 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Methylamin 911. 913. 914.  
 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Amidotetrazotsäure 1734.  
 CH<sub>2</sub>Cl Chlormethyl 1249.  
 — Methylchlorid 22. 669.  
 CH<sub>2</sub>Br Methylbromid 22.  
 CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> Methyljodid 22. 666. 667. 1938.  
 — Jodmethyl 631.  
 CH<sub>2</sub>O Methylalkohol 35. 645. 646. 666.  
 673.  
 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Tetrazylhydrazin 1734.  
 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Methylamin 915. 931. 1094.  
 1744. 1745. 1746.  
 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Guanidin 963. 966. 967. 1000.  
 1842.  
 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Amidoguanidin 850. 929.

COCl<sub>2</sub> Phosgen 1734. 1735.  
 — Kohlenoxychlorid 628. 631. 671.  
 CNBr Bromcyan 1004.  
 CCl<sub>2</sub>S Thiophosgen 396.

### — I III —

CHON Cyanursäure 972.  
 CHO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Nitrolsäure aus Dinitromethan 643.  
 CHClBr, Chlordibrommethan 632.  
 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Oxytetrazol 1733.  
 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Dinitromethan 641. 642. 643.  
 CH<sub>2</sub>ON Formamid 958. 1890.  
 CH<sub>2</sub>OBr Methylenhydroxybromid 668.  
 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Carbaminsäure 960. 972. 2213.  
 — Nitromethan 637. 641. 1004.  
 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Harnstoff 56. 963. 967. 968.  
 970. 984. 1093. 1841. 1945.  
 2212. 2213.  
 — Formylhydrazin 1937.  
 CH<sub>2</sub>ON<sub>2</sub> Nitrosoguanidin 928. 929.  
 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Dinitromethylsäure von Frankland 643.  
 — Methylnitroamin 643.  
 CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Nitroguanidin 929.  
 CH<sub>2</sub>NCl Methylchloramin 914.  
 CH<sub>2</sub>NJ Methyljodamin 914.  
 CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Sulfoharnstoff 963. 966. 967.  
 972.  
 — Thioharnstoff 974. 975. 1113.  
 1841. 1945.  
 CH<sub>2</sub>ON β-Methylhydroxylamin. Salze 917. 918.  
 CO<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub> Chlorpikrin 98. 636. 637.  
 CO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S Trichlormethylsulfosäurechlorid 809.  
 CO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br Dibromdinitromethan 641.  
 737.

### — I IV —

CHO<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br Bromdinitromethan 737.  
 CHClBrFl Fluorchlorbrommethan 632. 633.

$\text{CH}_2\text{O}_2\text{NBr}$  Bromnitromethan 1004.  
 $\text{CH}_2\text{ONS}$  Thionylmethylamin 911.  
 $\text{CH}_3\text{NClJ}$  Methylaminchlorjod 1744.

C<sub>2</sub>-Gruppe.

$\text{C}_2\text{H}_2$  Acetylen 624. 625. 635.  
 $\text{C}_2\text{H}_4$  Aethylen 8. 622. 644. 747.  
 $\text{C}_2\text{H}_6$  Aethan 22. 613.  
 $\text{C}_2\text{N}_2$  Cyan 8. 996. 1002. 2206. 2207.  
 — Isocyan 1013.  
 $\text{C}_2\text{Cl}_4$  Körper aus  $\text{CHCl}_3$  630.  
 $\text{C}_2\text{Cl}_6$  Perchloräthan 630.  
 — Kohlenstofftrichlorid 671.  
 $\text{C}_2\text{J}_2$  Dijodacetylen 625. 635.  
 $\text{C}_2\text{J}_4$  Tetrajodacetylen 635.

## — 2 II —

$\text{C}_2\text{HCl}_3$  Pentachloräthan 630.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$  Körper aus Weinsäure 792.  
 — Glyoxylsäure 1435.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  Oxalsäure 228. 747. 748. 749. 750.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$  Ditetrazol 1002.  
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  Methylcyanid 956.  
 — Acetonitril 995. 1721. 1722.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3$  1, 2, 3-Triazol 1733.  
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  Acetaldehyd 816. 1435.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  Essigsäure 56. 62. 186. 659.  
 680. 723. — Salze 682. 683.  
 684. — 1169. 1286.  
 — Methylformiat 58.  
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$  Glycolsäure 186. 660. 686. 723.  
 789.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  Glyoxylsäure 741. 877.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$  Formalazin 815.  
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  Dicyandiamid 1000.  
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_{10}$  Hydrazotetrazol 1012.  
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  Äthylenchlorid 36. 98. 644.  
 795. 1090.  
 — Äthylidenchlorid 36.  
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  Äthylenbromid 919. 920. 1288.  
 1891. 1949.  
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  Methylmethylenamin 915.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$  Äthylchlorid 22.  
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$  Bromäthyl 22. 631. 1198.  
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}$  Jodäthyl 1013. 1938.  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  Äthylfluorid 225.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$  Alkohol 8. 35. 645. 646. 647.  
 648. 673. 674. 1023. 2023.  
 — Methyläther 673.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  Äthylenglycol 679. 927.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4$  Guanilharnstoff 1001.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$  Mercaptan 677.  
 — Methylsulfid 32. 806.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2$  Äthylenmercaptan 677.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Mg}$  Magnesiumdimethyl 1013.  
 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Zn}$  Zinkmethyl 98. 635. 636.  
 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$  Dimethylamin 915. 1118. 1119.  
 1744.

$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$  Äthylamin 912. 1226.  
 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  Äthylendiamin 927. 942. 943.  
 1090. 1100. 1279. 1746. 1876.  
 1881.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_6$  Körper aus Cyan und Hydrazin  
 1002.

$\text{C}_2\text{OCl}_4$  Trichloracetylchlorid 687.  
 $\text{C}_6\text{OCl}_6$  Hexachlormethyläther 671.  
 $\text{C}_2\text{NBr}_3$  Tribromacetonitril 1002.  
 $\text{C}_2\text{N}_2\text{Br}_4$  Isocyanetetra-bromid (Tetrabrom-  
 formalazin) 1012.

## — 2 III —

$\text{C}_2\text{HOCl}_3$  Chloral 648. 822. 824. 825.  
 865. 1032. 1074. 1435. 1714.  
 1756.

$\text{C}_2\text{HO}_2\text{Cl}_3$  Trichloressigsäure 186. 197.  
 687.

$\text{C}_2\text{HO}_2\text{J}_3$  Trijodessigsäure 688. 751.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{OCl}_2$  Chloracetylchlorid 1447.  
 1699.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{OCl}_4$  Tetrachlormethyläther 671.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2$  Knallsäure 1003. 1004. 1006.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  Dichloressigsäure 125. 972.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_2$  Dibromessigsäure 758.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{J}_2$  Dijodessigsäure 688. 751.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{J}$  Jodacetonitril 1004. 1005.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}$  Flavcanwasserstoff 1727.

$\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}_3$  Trichloräthylalkohol 649.

— Trichlormethyloxyd 670.  
 671.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}$  Monochloressigsäure 197.  
 684. 685. — Salze 685. —  
 1300. 1333. 1447. 1459.

— Chlorameisensäuremethyl-  
 ester 1087.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  Chloralhydrat 2. 62. 2168.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}$  Bromessigsäure 186. — Salze  
 686. — 722. 805. 933.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}$  Oxaminsäure 964. 967.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{OCl}_2$  Sym. Dichlormethyläther  
 670.

— Dichloräthylalkohol 649.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{OBr}_2$  Sym. Dibrommethyläther  
 667. 668.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{OJ}_2$  Dijodmethyläther 666.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2$  Oxamid 814.

— Formylharnstoff 963. 965.  
 966.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_4$  Methylazurolsäure 643.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{S}$  Thioglycolsäure 803.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2$  Äthylnitrolsäure 688.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2$  Dinitroäthan 643.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2$  Rubeanwasserstoff 1727.

$\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}$  Acetaldoxim 813. 825. 1414.

— Äthylalldoxim 941.

— Amidoacetaldehyd. Salze  
 817. 818.

$C_2H_5ON$	Acetamid 958. 995. 1890.	$C_8H_5J$	Jodallylen 700.
	1892.	$C_8H_5J_2$	Trijodpropylen 700.
$C_2H_5OCl$	Aethylenchlorhydrin 1700.	$C_8H_4O$	Acrolein 697.
—	1950.	$C_8H_4O_2$	Malonsäure 751.
—	Chlormethoxyd 666. 669.	—	Acrylsäure 697. 1451. 1684. 1694.
$C_2H_5OBr$	Brommethoxyd 666.	$C_8H_4O_3$	Brenztraubensäure 808. 821. 1159. 1331.
$C_2H_5OJ$	Jodmethoxyd 666.	—	Pyrotraubensäure 728. 729. 730.
$C_2H_5O_2N$	Nitroäthan 636. 1930.	$C_8H_4O_4$	Malonsäure 687. 704. 787.
—	Amidoessigsäure 818.	—	Triepinsäure 877.
—	Aethylnitrit 676.	—	Oxybrenztraubensäure 877.
—	Acethydroxamsäure 1435.	$C_8H_4O_5$	Tartronsäure 967. 984.
—	Glycocoll 946. 1990. 1993.	$C_8H_4O_6$	Mesoxalsäure 967. 984.
$C_2H_5O_2Cl$	Chlorkohlensäureester 732.	$C_8H_4N_2$	Glyoxalin 822. 1696. 1711.
$C_2H_5O_2N$	Salpetersäureäthyläther 676.	—	Pyrazol 1685.
—	Hydroxylaminessigsäure 934.	$C_8H_4Cl_4$	Tetrachlorpropan 626.
$C_2H_5NS$	Thiacetamid 1288.	—	1, 2, 2, 3 - Tetrachlorpropan 626.
$C_2H_5ON_2$	Acetylhydrazin 1937.	$C_8H_4J_2$	Allyldijodid 700.
—	Aethenylamidoxim 1088.	$C_8H_5N$	Propionitril 995. 1722.
$C_2H_5O_2N_2$	Glycolylhydrazin 1937.	$C_8H_5Cl_3$	1, 1, 3 - Trichlorpropan 626.
$C_2H_5O_2N_4$	Cyanamidoxim 1727.	—	1, 2, 2 - Trichlorpropan 626.
—	Oxalylhydrazin 1937.	—	1, 1, 2 - Trichlorpropan 626.
$C_2H_5O_2S$	Methylsulfon 678.	—	Gechlortes Acetonchlorid 626.
$C_2H_5O_2S_2$	Oxäthylsulfinsäure 679.	—	Trichlorhydrin 626.
$C_2H_5O_2S_3$	Aethylendisulfinsäure 679.	$C_8H_5Br$	Brompropylen 919.
$C_2H_5NCl$	Aethylchloramin 914.	—	$\alpha$ -Brompropylen 921.
—	Dimethylchloramin 914.	$C_8H_5Br_3$	Tribromhydrin 626.
$C_2H_5NBr$	Bromäthylamin 1289.	$C_8H_5J_3$	Allyljodid 655.
$C_2H_5N_4S_2$	Hydrazindicarbonthiamid 1735.	$C_8H_5O$	Allylalkohol 655. 675.
$C_2H_7ON$	$\beta$ -Aethylhydroxylamin 916. 917. 918.	—	Propionaldehyd 659.
$C_2O_2N_2Br_2$	Dibromnitroacetonitril 1005. 1006.	—	Propylaldehyd 704. 941.
$C_2O_2N_2J_2$	Dijodnitroacetonitril 1005.	—	Aceton 700. 760. 821. 824. 826. 827. 828. 1030. 1114. 1116. 1404. 1442. 1468. 1543. 1745. 1746. 2169. 2209. 2239.
—	— 2 IV —	$C_8H_6O_2$	Propionsäure 127. 680. — Salze 683.
$C_2H_2ONBr_2$	Tribromacetamid 1002.	—	Methylacetat 36. 58.
$C_2H_2O_2NBr_2$	Dibromnitroäthan 637.	—	Aethylformiat 36.
$C_2H_4ONCl$	Chloracetamid 975.	$C_8H_6O_3$	Milchsäuren 723. 2001. 2009. 2011.
$C_2H_4ONBr$	Bromylacetamid 958.	$C_8H_6O_4$	Glycerinsäuren. Salze 742. — 820.
$C_2H_4ONJ$	Jodylacetamid 959.	$C_8H_6N_2$	Trimethylendiamin 932.
$C_2H_4O_2NBr$	Bromnitroäthan 636.	—	Dimethylcyanamid 914.
$C_2H_5ONS$	Thionyläthylamin 911.	$C_8H_6N_4$	Amidomethyltriazol 1732.
$C_2H_7O_2NS$	Aethylthionaminsäure 912.	$C_8H_6Cl_2$	Propylenchlorid 625. 644.
$C_2H_7NClJ$	Dimethylaminchlorjod 1744.	—	Propylenchlorid 626.
—	—	—	Chloracetol 626.
—	—	—	Trimethylenchlorid 626.
—	—	$C_8H_6Br_2$	Trimethylenbromid 1287. 1691. 1866.
—	—	—	Propylenbromid 625. 919. 920.
$C_3H_4$	Allylen 700.	$C_8H_7N$	Allylamin 655. 912. 1745. 1746. 1862.
$C_3H_6$	Propylen 622. 644.		
—	Trimethylen 632.		
$C_3H_8$	Propan 22. 613. 1030.		
$C_3S_2$	Tricarboniumdisulfid 804.		
—	— 3 II —		
$C_3H_5N$	Acrylnitril 1007.		
$C_3H_5Cl_5$	Pentachlorpropan 626.		

C<sub>3</sub>-Gruppe.

## — 3 II —

$C_3H_7N$	Aethylmethylenamin 915.	$C_3H_4O_2Br_2$	$\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure 127.
$C_3H_7Cl$	Norm. Propylchlorid 22. 625.		697. 939.
—	Isopropylchlorid 22. 625.	$C_3H_4O_4N_4$	Oxalursäure 964. 966. 967.
$C_3H_7Br$	Isopropylbromid 22.	$C_3H_5ON$	Acrylamid 959. 1007.
—	Propylbromid 668. 669.	$C_3H_5OCl$	Chloracetone 828. 1725. 1726.
$C_3H_5O$	Propylalkohol 62. 668. 669.	—	$\beta$ -Chlorpropionaldehyd 697.
—	n-Propylalkohol 673. 1023.	—	Epichlorhydrin 674.
—	Isopropylalkohol: Spec. Gew. d. Löss. 62.	$C_3H_5OBr$	Bromacetone 835. 1681.
$C_3H_5O_2$	Methylal 666. 670. 671. 672.	$C_3H_5O_2Cl$	Chlorpropionsäure 972.
$C_3H_5O_3$	Glycerin 56. 659. 820. 1871.	—	$\beta$ -Chlorpropionsäure 688.
	2002. 2159. 2160. 2164.	—	697.
$C_3H_5S$	Methyläthylsulfid 805.	—	Chlorkohlensäureäther 1496.
$C_3H_5N$	Trimethylamin 919. 920. 1597.	—	Chlorkohlensäureester 1945.
	1744.	$C_3H_5O_2Br$	Brompropionsäure 972.
$C_3H_{10}N_2$	$\alpha$ -Propylendiamin 1876.	—	$\alpha$ -Brompropionsäure 722.
$C_3O_2Cl_6$	Trichloressigsäuretrichlormethyl- ester 687.	—	$\alpha$ - und $\beta$ -Brompropionsäure 806.
—	Perchloressigsäuremethylester 687.	$C_3H_5O_3N$	Nitrosopropionsäure 688.
—	Perchlorameisensäureäthyl- ester 687.	$C_3H_5O_3Cl$	$\beta$ -Chlormilchsäure 1698.
$C_3S_2Br_2$	Bromid des Tricarbonium- disulfid 804.	$C_3H_5O_4N_3$	Nitrosoxylmethylglyoxim 821.
—	— 3 III —	$C_3H_5O_3N_3$	Nitroglycerin 676.
$C_3HON_2$	Dihydropyrazolon (Pyrazo- lidon) 1694.	$C_3H_5ON_2$	Amidoxylpropionsäurenitril 941.
$C_3H_4ON_2$	Körper aus Jodacetonitril und Silbernitrit 1005.	$C_3H_4O_2N_2$	Acetylharnstoff 964. 965. 966.
$C_3H_2OJ_4$	Tetraiodacetone 828.	—	$\alpha$ -Isonitrosopropionsäure- amid 941.
—	Sym. Tetraiodacetone 741.	$C_3H_4O_2Cl_2$	Sym. Dichlormethylal 672.
$C_3H_4O_2Cl_2$	Malonylchlorid 1485. 1486. 1487.	$C_3H_4O_3S$	Thiomilchsäure 809.
$C_3H_4O_3N_2$	Parabansäure 964. 965. 966. 984.	$C_3H_4O_3N_2$	Hydantoinensäure 964. 966.
$C_3H_5OCl$	Acrylchlorid 688. 697.	$C_3H_4O_4N_2$	Verbindung a. Propylen u. Stickstoffperoxyd 644.
—	Acrylsäurechlorid 1451. 1452.	—	Dinitropropan 643.
$C_3H_5O_2N$	Cyanessigsäure 186. 1300.	$C_3H_4O_4S_2$	Methylsulfoessigsäure. Salze 678.
$C_3H_5O_2N_2$	Nitropyrazol 1685.	—	Trimethylendisulfon 677. 678.
—	Oxalylguanidin + $H_2O$ 930.	—	Oxäthylsulfonmethylensul- finsäurelacton 678.
$C_3H_5O_2Br$	Bromacrylsäuren 698.	$C_3H_4O_3S$	$\alpha$ -Sulfopropionsäure. Ba- Salz 809.
$C_3H_5O_4Cl_2$	Trichlorbrenztraubensäure 730.	$C_3H_4O_3S_2$	Oxäthylsulfonmethylen- sulfosäurelacton 678.
$C_3H_5O_5N_3$	Körper aus Nitrosoxylme- thylglyoxim 822.	$C_3H_6ClBr$	Trimethylenchlorbromid 1287.
$C_3H_3NBr_2$	Dibrompropionitril 1007.	$C_3H_7ON$	Propylalldoxim 940.
$C_3H_3N_2Br$	Monobrompyrazol 1685.	—	Dimethylformamid 958.
$C_3H_3N_2J$	Monojodpyrazol 1685.	—	Amidoacetone 952. — Salze 953. 954.
$C_3H_4OCl_2$	Dichloracetone 828.	—	Methylacetamid 958.
$C_3H_4OJ_2$	Sym. Dijodacetone 741. 829.	—	Propionamid 995.
$C_3H_4O_2N_2$	Glycolylharnstoff 964.	—	Propionalldoxim 813. 1414.
—	Hydantoin 966.	—	Acetoxim 825. 941. 1135. 1938.
—	Diazoessigsäuremethylester 1683. 1684. 1686.	$C_3H_7OCl$	Chlormethyläthyläther 667.
$C_3H_4O_2Br_2$	Dibrompropionsäure 698.	$C_3H_7OBr$	Brommethyläthyläther 667.
—	$\alpha$ -Dibrompropionsäure 127.	$C_3H_7O_2N$	$\beta$ -Amidopropionsäure. Salze 936.

$C_3H_7O_2N$	Nitropropan 637.	$C_4H_2O_4$	Acetylendicarbonsäure 753.
—	Sec. Nitropropan 636.	$C_4H_4O_2$	Tetrolsäure 699.
—	Alanin 946. 1993.	$C_4H_4O_2$	Lagsäure 1389.
$C_3H_7O_2Cl$	Monochlormethylal 672.	—	Bernsteinsäureanhydrid 766.
$C_3H_7NCl_2$	Propyldichloramin 1097.	—	1154. 1261.
$C_3H_8ON_2$	Aethylharnstoff 963. 966.	$C_4H_4O_4$	Diglycolid 722. 723.
—	967.	—	Fumarsäure 695. 757. 758.
—	Dimethylharnstoff 966. 967.	—	1684. 1695.
$C_3H_8ON_4$	Acetylamidoguanidin 1732.	—	Maleinsäure 757. 758. 771.
$C_3H_8O_2N_2$	Diamidopropionsäure. Salze	—	1684. 1695.
—	939. 940.	$C_4H_4O_3$	Oxallessigsäure 758.
$C_3H_8O_2N_4$	Malonylhydrazin 1937.	$C_4H_4N_2$	Pyrazin 1871. 1875.
$C_3H_8O_2S$	Oxäthylmethylsulfon 678.	$C_4H_4S$	Thiophen 1049. 1676. 1678.
$C_3H_8O_2S_2$	Oxäthylsulfonmethylensul-	$C_4H_5N$	Pyrrrol 878. 1679. 1680.
—	finsäure. Salze 678.	$C_4H_6O_2$	Diacetyl 737.
$C_3H_8NCl$	Propylchloramin 1097.	—	Dioxyde 662.
—	— 3 IV —	—	Acrylsäuremethylester 1686.
$C_3H_3OClBr_2$	$\alpha\beta$ -Dibrompropionylchlorid 697.	—	Bernsteinsäure, Dissociations-
$C_3H_3O_2NS$	Dikethiothiazolidin 975.	—	wärme 125.
$C_3H_4ON_2S$	Thiohydantoin 975. 987.	—	Methacrylsäure 722. — Salze
—	Isothiohydantoin 975.	—	746.
—	Sulfohydantoin 967. 972.	—	Crotonsäure 722. 1216. 1695.
—	Rhodanacetamid 975.	—	1701.
$C_3H_4O_2NCl$	Chlorisonitrosoaceton 821.	$C_4H_6O_3$	$\alpha$ -Crotonsäure 723.
$C_3H_4O_4Cl_2S_2$	Dichlortrimethylendisul-	—	Aldehyd der Diglycolsäure 660.
—	fon 677.	—	Acetessigsäure 724.
$C_3H_4O_4Br_2S_2$	Dibromtrimethylendisul-	—	Essigsäureanhydrid 1261.
—	fon 678.	$C_4H_6O_4$	Bernsteinsäure 653. 747. 799.
$C_3H_6ONCl$	Propylennitrosochlorid	—	947. 1286. 1944. 2009. —
—	644.	—	Salze 753.
$C_3H_6O_2NBr$	Sec. Bromnitropropan	—	Methylmalonsäure 744.
—	636.	$C_4H_6O_5$	Linksäpfelsäure 771.
—	Bromnitropropan 636.	—	Äpfelsäure 758. 759. 1128.
$C_3H_6O_2N_2S$	Sulfohydantoinensäure 967.	—	Säure 758.
—	972. 987.	—	Diglycolsäure 807.
$C_3H_6NClS$	Dimethylthiocarbamin-	$C_4H_6O_6$	Weinsäuren 56. 747. 789. 790.
—	chlorid 1119.	—	791. 792. — Salze 790. 791.
$C_3H_7ONS$	Thionyl-n-propylamin	—	— 1130. 2004. 2171.
—	911.	—	Mesoweinsäure 948.
—	Xantogenamid 1288.	—	Traubensäure 949.
$C_3H_8O_2NS$	n-Propylthionaminsäure	$C_4H_6N_2$	Methylimidazol (Methylgly-
—	912.	—	oxalin) 954.
$C_3H_8O_2NS$	Homotaurin 1288.	—	Diacetonitril 957. 1009. 1010.
$C_3H_9NClJ$	Trimethylaminchlorjod	—	1-Methylpyrazol 1685. 1686.
—	1744.	$C_4H_6Br_2$	Divinyldibromide 661.
—	$C_4$ -Gruppe.	$C_4H_6Br_4$	Divinyltetrabromid 661. 662.
$C_4H_6$	Divinyl (1,3-Butadien) 660.	$C_4H_7Br$	Pseudocrotylbromid 920.
$C_4H_8$	Butylen 692.	—	Isocrotylbromid 919.
—	Isobutylen 621. 644.	$C_4H_8O$	Methyläthylketon 32. 655. 658.
$C_4H_{10}$	Butan 613.	—	Butylaldehyd 2023.
$C_4Cl_6$	Perchlorbutin 630.	—	Isobutylaldehyd 1157.
—	— 4 II —	$C_4H_8O_2$	Buttersäure 680. — Salze 689.
$C_4HCl_5$	Pentachlorbutin 701.	—	— 714. 715. 716. 1286. 2012.
$C_4H_2O_3$	Maleinsäureanhydrid 1154.	—	Methylpropionat 58.
		—	Propylformiat 36.
		—	Essigsäureäthyläther 1286.
		—	Aethylacetat 36.
		$C_4H_8O_3$	$\beta$ -Oxybuttersäure 723.

$C_4H_8O_4$	Glycerinsäuremethylester 43. 45.	$C_4H_4O_2N_2$	Pyrazol-4-monocarbon-säure 1885.
$C_4H_8O_3$	Trioxybuttersäure 877.	—	Pyrazolcarbonsäure 1886.
$C_4H_8Cl_2$	Butylenchlorid 644.	$C_4H_4O_2Cl_2$	Succinylchlorid 1482. 1893. 1944. 1958.
$C_4H_8Br_2$	1, 2-Dibrombutan 625.	$C_4H_4O_2J_2$	Bijodocrotonsäure. Salze 699.
—	Tetramethylen dibromid 703.	$C_4H_4O_2N_2$	Pyrazolon-3-carbonsäure 1893.
—	Isobutylenbromid 32. 625. 919. 920.	—	Malonylharnstoff 966.
—	ps-Butylenbromid 919. 920.	—	Barbitursäure 965. 967. 984.
$C_4H_8S_2$	Diäthylendisulfid 678.	$C_4H_4O_2N_4$	Isonitrosomalonylguanidin 930.
$C_4H_8N$	Propylmethylenamin 915.	$C_4H_4O_2Cl_2$	Diglycolsäuredichlorid 807.
$C_4H_8Cl$	n-Butylchlorid 625.	$C_4H_4O_2S$	Thiodiglycolsäureanhydrid 808.
—	i-Butylchlorid 625.	$C_4H_4O_4N_2$	Säure aus Diisonitrosobuttersäure 1218.
$C_4H_8J$	tert-Butylchlorid 625.	—	Dialursäure 965. 984.
$C_4H_8O$	Sec. Butyljodid 692.	—	$\alpha$ - $\beta$ -Diisonitrosobuttersäureperoxyd 1500. 1501.
$C_4H_{10}O$	Aethyläther 38. 58. 672. 673. 674.	$C_4H_4O_4N_4$	Nitromalonylguanidin 930.
—	Trimethylcarbinol 32. 621. 1013.	$C_4H_4O_4Br_2$	Dibrombernsteinsäure 747. 752. 1123. 1124.
—	Butylalkohol 2013.	$C_4H_4O_7S$	Sulfofumarsäure 1668.
—	Isobutylalkohol 673. 1023.	$C_4H_3OCl_2$	Butylchloral 822.
—	Methylpropyläther 673.	$C_4H_4O_2N$	Succinimid 938. 958.
—	Methyläthylcarbincarbinol 649.	$C_4H_3O_2N_3$	Malonylguanidin, + $H_2O$ 930.
$C_4H_{10}O_2$	Dimethyläthylenäther 665.	—	Pyrazolon-3-carbonsäureamid 1694.
$C_4H_{10}O_3$	Tetraglycerin 659.	$C_4H_3O_2Cl$	$\beta$ -Chlorcrotonsäure 698.
$C_4H_{10}O_4$	Erythrite 660. 661. 662. 663.	—	$\beta$ -Chlorisocrotonsäure 698.
$C_4H_{10}N_2$	Piperazin 926. 927. 1090. 2218.	$C_4H_3O_2N_3$	Uramil 966. 984.
$C_4H_{10}Hg$	Quecksilberäthyl 638.	$C_4H_3O_2Cl$	Chlorbernsteinsäure 759.
$C_4H_{10}Zn$	Zinkäthyl 98. 635. 636. 637. 1451.	$C_4H_3O_4Br$	Brombernsteinsäure 737. 758.
$C_4H_{10}Mg$	Magnesiumdiäthyl 1013.	—	Bromisobernsteinsäure 758.
$C_4H_{11}N$	Diäthylamin 89. 1118. 1119.	$C_4H_3O_3N_4$	Alloxan 965. 966. 984.
$C_4H_{12}N_2$	Diäthylhydrazin 911.	$C_4H_3NS$	Allylsenfö 1260. 1261.
$C_4Br_4S$	Tetrabromthiophen 1676. 1677.	$C_4H_3NS_2$	Methylmercaptothiazol 1725.
— 4 III —			
$C_4H_2O_2N_4$	Lactam der 4-Hydrazipyrazoloncarbonsäure 1694.	$C_4H_4ON_2$	Methylisoxazonolimid 1009.
$C_4H_2O_2Cl_2$	Fumarylchlorid 1944.	—	Cyanacetoxim 1009.
$C_4H_2O_2N_4$	Körper aus Jodacetonitril und Silbernitrit 1005.	—	Pyridazon 1892.
$C_4H_2O_2N_2$	Alloxan 58. 1160. 1161.	—	3-Methylpyrazolon 1693.
$C_4H_2O_2Cl_2$	Dichlormaleinsäure 840. 1668.	$C_4H_3ON_3$	Episarkin 990. 991. 994.
$C_4H_2O_4J_2$	Acetylendicarbonsäuredi-jodid 700.	$C_4H_3O_2N_2$	Aethylenoxamid 926.
—	Dijodfumarsäure 700. 701.	—	$\beta$ -Lactylharnstoff 939.
$C_4H_3O_4N_3$	4-Isonitrosopyrazolon-3-carbonsäure 1693.	$C_4H_6O_2N_4$	Amidomalonylguanidin 930.
—	1, 2, 3-Triazol-4, 5-dicarbon-säure 1732.	—	Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid 1694.
$C_4H_3O_4Cl$	Chlorfumarsäure 759. 1667.	$C_4H_6O_2N_6$	4-Hydrazipyrazolon-3-carbonylhydrazin 1694.
—	Chlormaleinsäure 759. — Salze 839.	$C_4H_6O_2Cl_2$	Dichloressigsäureäthyl-ester 649.
$C_4H_3O_4Br$	Brommaleinsäure 1665.		
$C_4H_3ClS$	Monochlorthiophen 1679.		

$C_4H_6O_2Br_2$	$\alpha$ - $\beta$ - Dibrompropionsäure-methylester 1686.	$C_4H_9O_2N$	Tertiäres Nitrobutan 636.
$C_4H_6O_3N_2$	Oxalessigsäurediamid. Cu-Salz 980.	—	$\beta$ -Amidopropionsäuremethylester. Salze 937.
$C_4H_6O_3N_4$	Allantoin 964. 966.	$C_4H_6O_2N_3$	Amidobuttersäure 1993.
$C_4H_6O_4N_3$	Diisonitrosobuttersäure 1218.	—	Kreatin 987.
—	$\alpha$ - $\beta$ -Diisonitrosobuttersäure 1500.	$C_4H_6O_3N$	Acetursäurehydrazin 1937.
$C_4H_6O_4S$	Thiodiglycolsäure 808.	$C_4H_{10}ON_2$	$\alpha$ -Amidoxylobuttersäure 941.
$C_4H_6N_4S$	Methylimidazolyl- $\mu$ -mercaptan 954.	$C_4H_{10}O_2N_2$	Propylharnstoff 968.
$C_4H_7ON$	Methylacrylamid 960.	$C_4H_{10}O_2N_2$	Amidoxylobuttersäureamid. Chlorhydrat 941.
$C_4H_7O_2N_2$	Aminobutendiamid 980.	$C_4H_{10}O_2N_4$	Succinylhydrazin 1937.
$C_4H_7O_2Cl$	$\beta$ -Chlorpropionsäuremethylester 688.	$C_4H_{10}O_3S_2$	Oxäthylsulfonäthylensulfosäure. Salze 679.
—	Chloressigsäureäthylester 933. 934.	$C_4H_{10}O_3S_2$	Oxäthylsulfonäthylensulfosäure 679.
$C_4H_7O_3Br$	$\alpha$ -Bromisobuttersäure 722. 728.	$C_4H_{10}NCl$	Diäthylchloramin 914.
—	$\alpha$ -Brombuttersäure 722.	$C_4H_{11}ClS$	Dimethyläthylsulfinchlorid 806.
$C_4H_7O_3N$	Oxyacetylacetaldoxim 813.	$C_4H_{12}NBr$	Tetramethylammoniumbromid 920.
$C_4H_7NS$	$\mu$ -Methylthiazolin 1288.	$C_4O_2Cl_2J_2$	Dijodfumarsäurechlorid 700.
$C_4H_8ON_2$	Amidoxylobutyronitril 941.	— 4 IV —	
—	$\alpha$ -Amidoxylobutyronitril 940.	$C_4H_2O_2Cl_2Br_2$	Dibromsuccinylchlorid 1944.
$C_4H_8O_2N_2$	Methylmalonamid 1759.	$C_4H_2O_2N_4Br_2$	Dibrommalonylguanidin 930.
—	Isositrosobutyramid 941.	$C_4H_2O_2ClS_2$	Chlorthiophensulfosäure 1679.
$C_4H_8O_2N_4$	Fumarsäurehydrazin 1937.	$C_4H_4O_2NBr$	Succinimidbromid 935. 936.
$C_4H_8O_2Br_2$	Dibromhydrine 662.	—	Bromylsuccinimid 958.
$C_4H_8O_3N_2$	$\beta$ -Ureidopropionsäure 938.	$C_4H_4O_2NJ$	Jodylsuccinimid 959.
—	— Salze 939.	$C_4H_4O_2N_2J_2$	Dijodfumarsäurediamid 701.
—	Allophansäureäthylester 972.	$C_4H_4O_2Cl_2S$	Thiodiglycolsäurechlorid 808.
—	Asparagin 1997.	$C_4H_5ONJ_2$	Dijodcrotonsäureamid 700.
$C_4H_8O_3S$	Diäthylenoxydsulfon 679.	$C_4H_5ONS$	$\alpha$ -Methyl- $\mu$ s-oxythiazol 1726.
$C_4H_8O_4N_2$	Diamidobernsteinsäuren 947. 948.	$C_4H_5O_2N_3S$	Thionursäure 965. 967. 984.
—	Mesodiamidobernsteinsäure 948.	$C_4H_5ON_2S$	Methylthiohydantoin 972.
—	Bac. Diamidobernsteinsäure 948. 949.	$C_4H_6O_2NCl_2$	Chloralacetaldoxim 826.
$C_4H_8O_4S_2$	Diäthylenedisulfon 678.	$C_4H_6O_2N_2S$	Körper aus Acetonitril und rauchender Schwefelsäure 995.
—	Oxäthylsulfonäthylensulfonsäurelacton 679.	$C_4H_6O_2NBr$	Sec. Bromnitrobutan 637.
$C_4H_8O_3S_2$	Oxäthylsulfonäthylensulfosäurelacton 679.	$C_4H_6ONS$	Thionyl-i-butylamin 911.
$C_4H_8ON$	Butylalldoxim 941.	$C_4H_{10}ON_2S$	Thionyl-diäthylhydrazon 911.
—	Isobutylalldoxim 813.		
—	Isobutylalldoxim 1414.		
—	Dimethylacetamid 958.		
$C_4H_8OCl$	Chlormethylpropyläther 667.		
$C_4H_8OBr$	Brommethylpropyläther 667.		
$C_4H_8O_2N$	Sec. Nitrobutan 636. 637.		

$C_4H_{11}O_2NS$	i-Butylthionaminsäure 912.	$C_5H_6O$	Adipinketon 829. 830.
$C_4H_{11}O_3NS$	$\mu$ -Methylhomotaurin 1288.	$C_5H_6O_2$	Acetylaceton 194. 730. 970. 1471. 1472. 1495. 1496. 1681. 1682. 1683. 1795. 1797. 1866.
— 4 V —		—	Propylidenessigsäure 704. 705. 706.
$C_4H_2O_4ClBrS$	$\alpha\alpha$ -Chlorbromfurfuran- $\beta$ -sulfosäure 1668. 1669.	—	Valerolacton 704. 1946.
$C_5$ -Gruppe.		—	$\delta$ -Valerolacton 724. 1751.
$C_5H_8$	Isopren 32. 1565.	—	Aethylidenpropionsäure 702. 704. 705.
—	Pentamethenylen 623.	—	Allylessigsäure 694. 705.
—	Dimethylallen 623.	—	Propylidenessigsäure. Salze 944.
$C_5H_{10}$	Amylen 32. 621. 622. 623. 644. 645.	—	Säure aus Ipomoein 1574.
—	Norm. Amylen 649.	$C_5H_6O_3$	Lävulinsäure 728. 736. 1729. 1674.
—	Isopropyläthylen 621. 622. 623.	—	Brenztraubensäureäthylester 729.
—	Trimethyläthylen 621. 623. 645. 651.	—	Acetessigsäuremethylester 942.
—	Sym. Methyläthyläthylen 622. 623. 650.	—	Formylessigester 732.
—	Pentamethen (Cyklopentan) 654.	$C_5H_6O_4$	Dimethylmalonsäure 744. 746. 788. 811.
$C_5H_{12}$	Pentan 25. 32. 36.	—	Brenzweinsäure 747. 947.
—	Isopentan 32. 623.	—	Methylbernsteinsäure 747. 754.
— 5 II —		—	Glutarsäure 653.
$C_5H_2O_5$	Krokonsäure 1225. 1923.	—	Malonsäureester 787.
$C_5H_4O_2$	Furfural 851. 1495. 1874. 2185. 2221.	—	Aethylmalonsäure 744.
$C_5H_4O_3$	Citraconsäureanhydrid 696. 1375.	—	Xylan 851. 852. 853.
—	Itaconsäureanhydrid 695.	$C_5H_6O_5$	Aethyltartronsäure 1011. — Salze 1012.
$C_5H_5N$	Pyridin 88. 830. 1049. 1744. 1747. 1755. 1756. 1763. 1780. 1781.	—	Dextromethoxybernsteinsäure 770.
$C_5H_5N_3$	Adenin 990. 991. 992. 1985. 2033.	—	Lävomethoxybernsteinsäure 770.
$C_5H_6O_2$	Methyltrimethenylmonocar- bonsäure 776.	—	Ribonsäurelacton 664.
—	Furfuralkohol 1664. 1665.	—	Inac. Methoxybernsteinsäure 770.
$C_5H_6O_3$	Acetylacrylsäure 1671.	$C_5H_6O_6$	Methylesterweinsäure, Salze 791. 792.
$C_5H_6O_5$	$\beta$ -Acetylacrylsäure 822. 824. Milchsäure 857.	$C_5H_6O_7$	Trioxylglutarsäure (?) 877.
—	Brenzweinsäureanhydrid 755.	$C_5H_6N_2$	3, 5-Dimethylpyrazol 1683. 1688.
$C_5H_6O_4$	Itaconsäure 695. 697. 1684.	—	Dimethylpyrazol 1690.
—	Citraconsäure 695. 696. 697. 1684.	$C_5H_6Br_2$	Pentamethenylenbromid 623.
—	Mesaconsäure 695. 697.	$C_5H_8Br_4$	Pentaerythrittetrabromhydrin 660.
$C_5H_6O_4(?)$	Oxytetrinsäure 695.	$C_5H_6N$	Trimethylacetonnitril 652.
$C_5H_6O_4$	Glyoxylpropionsäure 737.	$C_5H_6Cl$	Körper aus Dimethylallen 624.
$C_5H_6O_5$	Acetondicarbonsäure 741. 782. 785. 828. 877. 1701.	$C_5H_6Br$	Pentamethenylbromür 653.
$C_5H_6N_2$	$\alpha$ -Amidopyridin 1757.	$C_5H_6J$	Pentamethenyljodid 623.
$C_5H_7O_2$	Acetylaceton 835. 836. 837.	—	Pentamethenyljodür 653. 654. 702.
$C_5H_7N$	$\alpha$ -Methylpyrrol 1679. 1680.	$C_5H_{10}O$	Aethylderivat des Alkohols $C_5H_6O$ 731.
$C_5H_8O$	Ketopentamethen 653. 702.	—	Diäthylketon 32.
		—	Methylpropylketon 32.



$C_5H_{10}O$	Methylisopropylketon 787.	$C_5H_{12}N$	Amylamin 638.
—	Pentamethenylalkohol 653. 654.	—	Diäthylcarbinamin. Salze 907.
—	Ungesättigter Alkohol 660.	$C_5H_{14}N_2$	Tetramethylmethylen-diamin 915.
—	Isovaleraldehyd 787.	$C_5OCl_6$	Ketone, a. o. - Amidophenol 701. 702.
—	Trimethyläthylaldehyd (Dimethyl. 2. 2. propanal. 1) 650.	$C_5OCl_8$	Perchlorketon aus d. $C_5H_2O_4Cl_8$ 840.
—	Amylaldehyd 2023.	$C_5O_2Cl_4$	Tetrachlordiketo-R-penten 845.
—	i-Valeriansäurealdehyd 1909.	— 5 III —	
$C_5H_{10}O_2$	Valeriansäure 44. 45. 680. 1169.	$C_5HO_2Cl_2$	R-Pentenderivat aus Trichloracetyltrichlorcroton-säure 838.
—	Act. Valeriansäure 652.	—	Asym. Trichlordiketo-R-penten 844.
—	Isovaleriansäure 715.	—	Sym. Trichlordiketo-R-penten 845.
—	Trimethyllessigsäure 651. 652. — Salze 690.	$C_5HO_3Cl_3$	Pentachlorbutencarbon-säure 701. 702.
—	Methyläthyllessigsäure. Salze 754.	$C_5HO_3Cl_3$	Trichloracetyl- $\alpha$ - $\beta$ -dichloracrylsäure 848. 849.
$C_5H_{10}O_3$	$\beta$ -Hydroxyvaleriansäure 624.	—	Perchloracetylacrylsäure 840.
—	$\alpha$ -Oxyvaleriansäure 944.	$C_5H_2OCl_2$	Keton aus Trichloracetyl-trichlorcroton-säure 835.
—	$\beta$ -Aethoxypropionsäure(?) 758.	$C_5H_2O_2Cl_2$	Dichlordiketo-R-penten 844.
—	$\delta$ -Oxyvaleriansäure 1751.	$C_5H_2O_3Cl_2$	$\beta$ - $\gamma$ -Dichlorpyroschleimsäure 1667.
$C_5H_{10}O_4$	Glycerinsäureäthylester 43. 45.	$C_5H_2O_3Cl_4$	Dichloracetyl- $\alpha$ - $\beta$ -dichloracrylsäure 848. 849.
$C_5H_{10}O_5$	d-Arabinose 860. 861.	$C_5H_2O_3Cl_4$	Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure 839. 844. 847. 849.
—	Ribose 664.	$C_5H_2O_3Br_2$	$\beta$ - $\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure 1665.
—	Xylose 851. 852. 853.	$C_5H_3O_2Br_3$	Pentabromacetylaceton 783.
$C_5H_{10}Cl_2$	Amylenchlorid 624.	$C_5H_3O_2N$	Chinhydroketopyridin 1763.
$C_5H_{10}Br_2$	Amylenbromid 919. 920.	$C_5H_3O_3Cl$	$\delta$ -Chlorpyroschleimsäure 1668.
$C_5H_{11}N$	Piperidin 89. 915. 1095. 1361. 1744. 1748. 1749.	—	Chlorbrenzschleimsäure 1666.
—	Pentamethenylamin 653. 654.	—	Chlorcitronsäureanhydrid 841.
$C_5H_{11}Cl$	Tertiärbutylcarbinchlorid 651.	$C_5H_3O_3Cl_3$	Dichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure 846. 849.
—	Tert. Amylchlorid 621.	$C_5H_4ON_4$	Hypoxanthin 990. 991. 992. 993. 2033.
—	Isoamylchlorid 625.	$C_5H_4O_2N_2$	Pyrazincarbon-säure 1873. 1874.
$C_5H_{11}Br$	Tertiärbutylcarbinbromid 651.	$C_5H_4O_2N_4$	Xanthin 987. 990. 991. 992. 993. 2215. 2249.
—	Isoamylmonobromid 625.	$C_5H_4O_3S$	$\alpha$ -Thiophensäure 1677.
$C_5H_{11}J$	Tert. Amyljodid 651.	$C_5H_4O_3N_4$	Harnsäure 965. 967. — Salze 986. 987. — 990. 991. 992. 993. 1351. 2212. 2213. 2214. 2215. 2249.
—	Tertiärbutylcarbinjodid 651.	—	Isoharnsäure 965. 967. 987.
—	Isoamyljodid 1938.		
$C_5H_{12}O$	Act. Amylalkohol 32. 649. 652.		
—	Amylalkohol 2023.		
—	Isoamylalkohol 649. 830. 1909.		
—	Tert. Amylalkohol (Amylenhydrat) 622.		
—	Amylenhydrat 655.		
—	Aethylisopropyläther 665.		
—	Tertiärbutylcarbinol (Dimethyl. 2. 2. propanol. 1) 650.		
—	Dimethyläthylcarbinol 32. 621.		
—	Inact. Amylalkohol 32.		
$C_5H_{12}O_2$	2. Methyl-2. 4. Butandiol 624.		
$C_5H_{12}O_3$	Aethyläthylulinsäure 728.		
—	Pentaglycerin 659.		
$C_5H_{12}O_4$	Pentaerythrit 659.		
$C_5H_{12}O_5$	Adonit 663. 1579.		

$C_3H_4O_4N_2$	Glyoxalindicarbonsäure 1711.	$C_3H_5O_2N_2$	1-Pyroglutamid + $H_2O$ . Salze 950.
—	$\alpha', \beta'$ -Imidazoldicarbonsäure 1710. 1711.	$C_3H_5O_4N_4$	Pyridazolon-3-carbonsäure-hydrazid 1892.
$C_3H_4O_4N_2$	Pyrazol-3.5-dicarbonsäure + $H_2O$ 1886 1896.	$C_3H_5O_2Br_2$	Tiglinsäuredibromür 698. 699.
$C_3H_4O_4S$	$\beta$ -Sulfoypyroschleimsäure 1668.	—	Angelicasäuredibromür 698. 699.
$C_3H_4N_3Br$	Bromadenin 992.	—	$\gamma$ - $\delta$ -Dibromvaleriansäure 705.
$C_3H_5ON_5$	Guanin 987. 990. 991. 992. — Salze 1883. — 2033. 2249.	—	$\beta$ - $\gamma$ -Dibromvaleriansäure 705.
$C_3H_5OCl_3$	Trichloräthylidenaceton 824.	—	$\alpha$ - $\beta$ -Dibromvaleriansäure 705.
$C_3H_5O_2N$	Brenzschleimsäureamid 1665. 1666.	$C_3H_5O_2N_4$	Methylallantoin 964.
$C_3H_5O_2Br$	Säure aus Dibromtetramethylendicarbonsäure 796.	$C_3H_5ON$	Adipinketoxim 830.
$C_3H_5O_2Br_2$	Tribromtetramethylen-carbonsäure 796.	—	Aethylacrylamid 960.
$C_3H_5O_3Cl_3$	Trichlorbrenztraubensäure-äthylester 730.	—	Tetrahydro- $\alpha$ -pyridon 1744. 1745.
$C_3H_5O_4N_4$	4-Isonitrosopyrazolon-3-carbonsäure-methylester 1693.	—	Oxim des Ketopentamethens 654.
$C_3H_5O_4Cl$	Chlorcitraconsäure 841.	$C_3H_5OCl$	Trimethylacetylchlorid 652.
$C_3H_5ON_6$	Tetrazymethylpyrazolon 1734.	$C_3H_5OBr_3$	Pentaerythrittribromhydrin 660.
$C_3H_5O_2Cl_2$	Brenzweinsäurechlorid 1944.	$C_3H_5O_2Cl$	$\delta$ -Chlorvaleriansäure 724. 1751.
$C_3H_5O_3N$	Isonitrosoacetylaceton 1681. 1682.	—	$\beta$ -Chlorpropionsäureäthylester 688.
$C_3H_5O_3N_2$	Pyridazolon-3-carbonsäure — Pyrazolon-3-carbonsäure-methylester 1693. — Cholestrophan 966. — Dimethylparabansäure 964. 965.	$C_3H_5O_2Br$	Brompropionsäureäthylester 688. — $\beta$ -Bromvaleriansäure 704.
—	Pyrazolon-3-carbonsäure-methylester 1693.	$C_3H_5O_2J$	$\beta$ -Jodpropionsäureester 1686.
—	Cholestrophan 966.	$C_3H_5O_3N$	Nitrosopropionsäureäthylester 688.
—	Dimethylparabansäure 964. 965.	$C_3H_5O_3N$	Acetylurethan 1726. 1730.
$C_3H_5O_3Br_2$	Dibromlävulinsäure 737.	$C_3H_5O_4N$	Carbomethoxy- $\beta$ -amidopropionsäure 936. — Salze 937.
$C_3H_5O_4N_2$	Pyrazolin-3.5-dicarbonsäure 1686.	—	Homoasparaginsäure + $H_2O$ 979.
$C_3H_5O_4N_4$	Pseudoharnsäure 965. 967. 986.	—	Glutaminsäure. Salze 949.
$C_3H_5O_4Br_2$	Citradibrombrenzweinsäure 696.	—	l-Glutaminsäure 950. — Salze 951.
$C_3H_7O_2N$	Cyanessigsäureäthyläther 1182. 1805.	$C_3H_5NS$	$\mu$ -Methylpenthiazolin 1288.
—	Cyanessigester 1402. 1934.	$C_3H_5N_2J$	1. Methylpyrazoljodmethylester 1685.
$C_3H_7O_2Cl_3$	Chloralaceton 822. 824.	$O_3H_{10}ON_2$	$\alpha$ -Amidoxyl-n-valeriansäurenitril 941.
$C_3H_7O_3N$	r-Pyroglutaminsäure 951.	$C_3H_{10}O_2N$	Sec. Bromnitropentan 637.
—	l-Pyroglutaminsäure 950.	$C_3H_{10}O_2N_2$	$\alpha$ -Isonitroso-n-valeriansäureamid 942.
$C_3H_7O_3N_3$	Imidopseudoharnsäure 930.	—	Aethylmalonamid 1760.
$C_3H_7O_4Cl_3$	Hydrat des Trichlorbrenztraubensäureäthylester 730.	$C_3H_{10}O_2S$	Dimethyl- $\alpha$ -propionylthetin-anhydrid 806.
$C_3H_8O_2N$	r-Pyroglutamid + $H_2O$ 951.	—	Methyläthylthetinanhydrid 805.
$C_3H_8O_2N_2$	Glutaminsäureimid 979.	$C_3H_{10}O_3N_2$	$\beta$ -Ureidopropionsäuremethylester 938.

$C_3H_{10}O_2N_2$	Homoasparagin + $H_2O$ 978.	$C_3H_2O_6Cl_2S$	$\beta$ - $\gamma$ -Dichlor- $\delta$ -sulfo-pyroschleimsäure 1667.
—	Amylpseudonitrol 637.		1668.
—	Carbomethoxy- $\beta$ -amidopropionsäureamid 937.	$C_3H_2ONCl_2$	Dichlorimidoketo-R-penten 846.
$C_5H_{11}ON$	Amidovaleraldehyd 1749.	$C_3H_2ONCl_2$	Imidchlorid der Dichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure 846.
—	Isoamylaldoxim 942.	$C_3H_2ON_4Br$	Bromhypoxanthin 992.
—	Isovaleraldoxim 1414.	$C_3H_2O_2NCl_2$	Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäureamid 847.
—	Trimethylacetamid 652.	$C_3H_2O_2NBr_2$	$\beta$ - $\delta$ -Dibrombrenzschleimsäureamid 1665.
—	Diäthylketoxim 907.	$C_3H_2O_6ClS$	$\beta$ -Sulfo- $\delta$ -chlorpyroschleimsäure 1668.
$C_3H_{11}ON_2$	Amidopropylmethylketon. Salze 955.	—	$\beta$ -Chlor- $\delta$ -sulfo-pyroschleimsäure 1666.
$C_3H_{11}OCl$	Chlormethylisobutyläther 667.		1667.
$C_3H_{11}O_2N$	Tert. Nitropentan 636. 637.	$C_3H_4O_2NCl_2$	Dichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäureamid 846.
—	Sec. Nitropentan (Diäthylnitromethan) 637.	$C_3H_2ON_2Cl_2$	Dichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäureamidin 846.
—	Betaïn 932.	$C_3H_2O_2NBr_2$	Brenzschleimsäureamid-tetrabromid 1665.
—	$\alpha$ -Amidovaleriansäure 943.	$C_3H_2O_2NS_2$	Methylmerkaptotiazolcarbonsäure 1725.
—	$\beta$ -Amidopropionsäureäthylester. Salze 937.	$C_3H_2O_2Cl_2Br_2$	Dibromchloralacetone 822.
$C_3H_{11}O_2N_2$	Glutaminsäurediamid 978.	$C_3H_2NClJ$	Pyridinchlorjod 1744.
$C_3H_{11}O_3N$	$\alpha$ -Amidoxy-l-n-valeriansäure 941.	$C_3H_2O_2NCl_2$	Chloralacetoxim 822.
$C_3H_{11}O_3N$	l-Arabinosoxim 861.		824. 825.
$C_3H_{11}NBr_2$	Dibromylamylamid 958.	$C_3H_{10}O_2NBr$	Bromylimidokohlensäureäthylester 958.
$C_3H_{12}ON_2$	Tetramethylharnstoff 914.	$C_3H_{10}NClS$	Diäthylthiocarbaminchlorid 1119.
—	Tert. Butylharnstoff 969.	$C_3H_{11}ONS$	Thionyl-n-amylamin 911.
$C_3H_{12}N_2S$	Dimethyläthylthioharnstoff 1119.	$C_3H_{11}O_2ClS$	Methyläthylthetinchlorid. Pt-Salz 805.
$C_3H_{13}ON$	Neurin. Salze 921.	—	Dimethyl- $\alpha$ -propionylthetinchlorid. Pt-Salz 806.
$C_3H_{13}NBr_2$	Trimethylaminäthylenbromid 920.	$C_3H_{11}O_2BrS$	Dimethyl- $\beta$ -propionylthetinbromid. Pt-Salz 806. 807.
$C_3H_{13}O_2N$	Cholin 932. 952. 2026.	—	Dimethyl- $\alpha$ -propionylthetinbromid 806.
$C_3H_{13}O_3N$	Muscarin 951. 952.	—	Methyläthylthetinbromid 805.
—	Isomuscarin 951.	$C_3H_{11}O_3NS$	$\alpha$ -Piperidinsulfonsäure 1749.
$C_3OCl_4Br$	Keton 702.	$C_3H_{11}NClJ$	Piperidinchlorjod 1744.
—	— 5 IV —	$C_3H_{12}ONCl$	Acetaldehydtrimethylammoniumchlorid 819.
$C_3HONCl_4$	Tetrachlorimidoketo-R-penten 847.	—	Aldehydtrimethylammoniumchlorid. Salze 952.
$C_3HONCl_2$	Imidchlorid der Trichloracetyl- $\alpha$ - $\beta$ -dichloracrylsäure 848.	$C_3H_{12}O_2NS$	n-Amylthionaminsäure 912.
$C_3HONBr_2$	$\beta$ - $\delta$ -Dibromfurfuronitril 1665.		
$C_3HO_2Cl_4Br$	Tetrachlormonobrombutencarbonsäure 702.		
$C_3H_2ONCl_2$	Trichlorimidoketo-R-penten 847.		
$C_3H_2ONCl_2$	Imidchlorid der Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure 847.		
$C_3H_2O_2NCl_2$	Trichloracetyl- $\alpha$ - $\beta$ -dichloracrylsäureamid 848.		
$C_3H_2O_2Br_2S$	Dibromthiophensäure 1677.		
$C_3H_2O_3NCl$	$\beta$ -Chlor- $\delta$ -nitropyroschleimsäure + $H_2O$ 1667.		

$C_6$ -Gruppe.

- $C_6H_6$  Benzol 25. 36. 58. 1016. 1023.  
1024. 1026. 1027. 1032. 1048.  
1049. 1259. 1567.  
 $C_6H_8$  Dihydrobenzol 1016.  
 $C_6H_{10}$  Tetrahydrobenzol 1016. 1021.  
— Diallyl 632. 1216.  
—  $\alpha$ -Methylpentamethylenen 756.  
 $C_6H_{12}$  Hexylen 36. 632.  
—  $\alpha$ -Hexylen 1023.  
— Hexahydrobenzol 1016. 1017.  
1020.  
 $C_6H_{14}$  Hexan 25. 36. 626. 639. 1016.  
— Isohexar 32.  
— Diisopropyl 640.  
 $C_6Cl_6$  Hexachlorbenzol 630. 841.  
 $C_6J_6$  Hexajodbenzol 625.

## — 6 II

- $C_6H_4O_2$  Chinon 197. 1080. 1502. 1507.  
— Phloroglucan 1581.  
 $C_6H_4O_4$  Cumalinsäure 778.  
 $C_6H_4N_6$  Diazimidobenzol 1923.  
 $C_6H_4Cl_2$  p-Dichlorbenzol 738.  
 $C_6H_4Br_2$  o-Dibrombenzol 1050.  
 $C_6H_5N_3$  Diazobenzolimid 1920. 1921.  
1922.  
 $C_6H_5Cl$  Chlorbenzol 98. 1024. 1048.  
1049. 1097.  
 $C_6H_5Br$  Brombenzol 98. 1042. 1097.  
1098.  
 $C_6H_5J$  Jodbenzol 98. 1060. 1061.  
1098.  
 $C_6H_5O$  Phenol 56. 239. 293. 667. 688.  
1076. 1172. 1173. 1175. 1176.  
1177. 1197. 1199. 1254. 1262.  
1909. 1966. 1974. 2232.  
 $C_6H_4O_2$  Resorcin 1049. 1168. 1177.  
1312. 1375. 1376. 1377. 1386.  
1400. 1435. 1919. 2232.  
— Brenzcatechin 701. 877. 1049.  
1177. 1210. 1211. 1255. 1350.  
1447. 1932.  
— Hydrochinon 1049. 1507. 1933.  
2232.  
— Methylfurfural 1664. 1669.  
 $C_6H_5O_3$  Pyrogallol 56. 1256. 1257.  
1391. 1398. 1435. 1447. 1459.  
2232.  
— Phloroglucin 1226. 1260. 1588.  
1581. 2232.  
— Tetramethylendicarbonsäure-  
anhydrid 795.  
— Methylpyroschleimsäure 1669.  
1670.  
— Acrylsäureanhydrid 698.

- $C_6H_5O_3$  Methylbrenzschleimsäure  
1664.  
— Pyrogallussäure 1390.  
 $C_6H_5O_4$  Acetylendicarbonsäureme-  
thylester 1683. 1684.  
—  $\alpha$ -Oxymethylpyroschleim-  
säure 1673.  
— Lactonsäure aus  $\beta$ -Oxal-  
 $\alpha$ -brombuttersäure 777.  
— Methyltrimethenyldicarbon-  
säure. Salze 775. 777.  
— Asym. Methyltrimethenyldi-  
carbonsäure 776. — Salze  
777.  
— Acetylendicarbonsäuremethy-  
lester 1921.  
 $C_6H_5O_5$  Acetyläpfelsäureanhydrid 771.  
772.  
— Methylpentenondisäure. Salze  
729.  
 $C_6H_5O_6$  Aconitsäure 1684.  
 $C_6H_5N_2$  Chinondiimid 1159.  
 $C_6H_5N_4$  Amidoazimidobenzol 1922.  
 $C_6H_5S$  Thiophenol 1060. 1086.  
 $C_6H_7N$   $\alpha$ -Picolin 1747. 1750. 1756.  
—  $\beta$ -Picolin 1760.  
 $C_6H_7N$  Anilin 88. 197. 512. 1049.  
1079. 1093. 1094. 1095. 1096.  
1097. 1098. 1104. 1123. 1162.  
1250. 1253. 1391. 1460. 1885.  
1891. 1910. 1911. 1938. 2231.  
—  $\beta$ -Methylpyridin 1764.  
 $C_6H_7N_3$  Methyladenin 992.  
— o-Diamidoazimidobenzol 1923.  
 $C_6H_5O$  Dimethylfurfuran 877.  
—  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Ketopentameth-  
nylen 830. 831.  
 $C_6H_5O_2$  Körperaus  $\alpha$ -Oxypentamethen-  
carbonsäure 702.  
— Furfurylmethyläther 1665.  
— Sorbinsäure 1216.  
— Chinit 1020.  
— Diketoexamethylen 738. 845.  
1017.  
— p-Diketoexamethylen 1349.  
1350.  
 $C_6H_5O_3$  Oxymethylenacetylaceton 780.  
 $C_6H_5O_4$  Lactid 722. 766. 1323.  
— Methylglutaconsäure 1759.  
— Allylmalonsäure 694.  
 $C_6H_5O_4(?)$  Oxypentinsäure 695.  
 $C_6H_5O_4$  Tetramethylendicarbonsäure  
795. 796.  
— Fumarsäuremethylester 1683.  
1686.  
 $C_6H_5O_5$  Aethoxymaleinsäure 753.  
— Oxalessigsäuremethylester  
738.

$C_6H_8O_6$	Acetyläpfelsäure 771. 772.	$C_6H_{10}O_4$	Oxalsäureäther 929. 956. 957.
$C_6H_8O_7$	Citronensäure 793. — Salze 794. 795. 982. 2015. 2171.	—	Dimethylbernsteinsäuren 728.
$C_6H_8N_2$	Phenylendiamin 1096.	—	Anti-s-dimethylbernsteinsäure 744.
—	o-Phenylendiamin 1153. 1154. 1157. 1158. 1894. 1895.	—	Unsym. Dimethylbernsteinsäure 747.
—	m-Phenylendiamin 1049. 1155. 1166. 1796.	—	Para-s-dimethylbernsteinsäure 744.
—	p-Phenylendiamin 1049. 1159. 1795.	—	Aethylbernsteinsäure 747.
—	Dimethylpyrazin. Salze 925. — 954. 955.	—	Brenzweinsäures Orthomethyl 755.
—	3, 5-Dimethylpyrazin 1871. 1872. 1875.	—	Adipinsäure 829.
—	Phenylhydrazin 711. 1094. 1096. 1691. 1695. 1698. 1699. 1702. 1726. 1727. 1730. 1893. 1920. 1921. 1922. 1941. 1942. 1943. 1944. 1945. 1946. 1947. 1949. 1950. 1952. 1954. 1958. 1959. 1960. 1964. 1968.	$C_6H_{10}O_5$	Saccharin 2167. 2238. 2247.
$C_6H_8N_2$	Azomethyltriazol 1732.	—	Metasaccharin 854.
$C_6H_8Cl_4$	Tetrachlorid aus Diketo-hexamethylen 738. 1017.	—	Parasaccharin 789. 854.
$C_6H_8Br_6$	Hexabromhexan 626.	—	Diglycolsäuredimethylester 807.
$C_6H_8N$	$\alpha\alpha_1$ -Dimethylpyrrol 1679. 1680.	—	Formaldehydbrenztraubensäurelacton 729. 730.
—	Pentamethencarbonsäurenitril 702.	—	Thiercellulose (Tunicin) 880.
$C_6H_{10}O$	Galbaresinotannol 1567.	—	Paradextran 895.
—	Ketohexamethylen 832.	—	Dextroäthoxybernsteinsäure 771.
—	$\beta$ -Methylketopentamethylen 756.	—	Inact. Äthoxybernsteinsäure 770.
—	Mesityloxyd 652. 827. 828. 1030. 1315. 1543. 1745. 1746.	—	Äthoxyisobernsteinsäure 758.
$C_6H_{10}O_2$	$\alpha$ -Äthylbutyrolacton 789. 854.	—	Glycogen 896. 897. 898. 899. 900.
—	Pentamethencarbonsäure 702. — Salze 703.	$C_6H_{10}O_6$	Äthylesterweinsäure. Salze 791. 792.
—	Äthylcrotonsäure. Salze 746.	$C_6H_{10}O_7$	Saccharonsäure 857.
—	Methyl-3-pentansäure. Salze 692. 693.	$C_6H_{10}O_8$	Schleimsäure 799.
—	Allylglycidäther 674.	—	Isomere Schleimsäure. Salze 801.
—	Isocaprolacton 785. 786.	$C_6H_{10}N_2$	Dipropionitril 1008. 1009. 1010.
—	Säure aus Pentamethylen-dicarbonsäure 703.	$C_6H_{10}N_3$	Hydrazomethyltriazol 1732.
$C_6H_{10}O_3$	Acetessigester 194. 728. 730. 731. 732. 734. 1167. 1188. 1228. 1314. 1315. 1316. 1406. 1702. 1734. 1778. 1937. 1956.	$C_6H_{11}N$	Tetrahydro- $\alpha$ -picolin 1750.
—	Propionsäureanhydrid 32. 785.	$C_6H_{11}N_2$	Pentamidobenzol 1508.
—	$\alpha$ -Oxy-pentamethencarbonsäure. Salze 792.	$C_6H_{12}O$	Hexylaldehyd 2023.
—	Methylävalinsäure 728.	—	$\beta$ -Methylpentamethylenol 756.
—	Äthoxycrotonsäure 731.	—	Hexahydrophenol 1020.
—	Äthoxyisocrotonsäure 733.	—	Äthylpropylketon 675.
—	$\gamma$ -Acetobuttersäure 736.	—	Äthylpropyläther 665.
$C_6H_{10}O_4$	$\alpha$ -Methylglutarsäure 757. 835.	—	Äthylisopropyläther 665.
		$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure 680. 681. 690. 1169. 1286.
		—	Isocapronsäure 1286.
		—	Isobutylessigsäure 945.
		—	Essigsäurebutyläther (tert.) 622.
		—	Ameisensäureamyläther (tert.) 622.
		—	Dimethyläthylessigsäure 656.
		—	Methylvalerat 44. 45.
		$C_6H_{12}O_3$	Metalddehyd 816.
		—	Paraldehyd 816. 822.

$C_4H_{10}O_2$	$\alpha$ -Oxyisobutyllessigsäure 945. 946.	$C_6H_{14}Zn$	Zinkisopropyl 1014.
—	Glycolsäurediäthyläther 1699.	$C_6H_{15}N$	Dipropylamin 932. 933. 958. 1001. 1118. 1119.
—	Oxyisocapronsäure. Salze 786.	—	Triäthylamin 89.
$C_6H_{12}O_4$	Glycerinsäure-n-propylester 45.	—	Hexylamin 637.
—	Glycerinsäure-i-propylester 43.	—	Aminodimethylbutan 654.
$C_6H_{12}O_3$	Rhamnose 1573. 2009.	—	Aethylldimethyläthylamin 655.
—	Methylarabinosid 864.	$C_6H_{16}N_4$	$\alpha$ -Dimethylpiperazyldihydra- zin 1872.
—	Chinovose 865.	$C_6O_2Cl_4$	Chloranil 1505.
$C_6H_{12}O_6$	Galactose 788. 853. 899.	$C_6O_2Cl_6$	Hexachlorresorcin 839.
—	Mannose 900.	$C_6N_2Br_2$	Polymeres Tribromacetonitril 1003.
—	Lävulose 850. 856. 858. 859. 899. 900. 2000. 2006. 2226.	—	— 6 III —
—	Traubenzucker 1158.	$C_6HO_2Cl_5$	Pentachlorresorcin 838. 839.
—	Dextrose 850. 852. 855. 856. 857. 859. 862. 869. 878. 898. 899. 900. 906. 1996. 2000. 2001. 2009. 2209. 2210. 2211. 2212. 2221. 2222. 2223. 2225. 2226. 2227.	$C_6HO_2Cl_7$	Säure aus Hexachlorresor- cin 839. 845. 847.
—	Metasaccharinsäure 854. — Salze 788.	$C_6H_2O_2Cl_2$	m-Dichlorchinon 1507. — p-Dichlorchinon 1507. 1508.
—	Parasaccharinsäure 788. 789.	$C_6H_2O_2Br_2$	p-Dibromchinon 1507. 1508.
—	Arabinose 853.	$C_6H_2O_2J_2$	m-Dijodchinon 1506.
—	Phlorose 855.	$C_6H_2O_2Cl_6$	Hexachloroxy-R-pentencar- bonsäure 1455.
$C_6H_{12}O_5$	Hexepinsäure (?) 877.	—	Säure aus Hexachlorresorcin 839. 845. 847.
$C_6H_{12}N_4$	Hexamethylenamin. Salze 930. 931.	—	Säure aus Pentachlorresor- cin 839. 844.
—	Hexamethylentetramin 931. 932.	—	Trichloracetyltrichlorcro- tonsäure 838. 839.
$C_6H_{12}Br_2$	Hexamethylenbromid 1175.	$C_6H_2O_2Cl_3$	Säure aus Heptachlorresor- cin 843. 845.
$C_6H_{12}J_2$	Hexamethylenjodid 1175.	$C_6H_2O_2N_2$	Nitranilsäure 1213.
$C_6H_{12}S_2$	$\alpha$ -Trithioaldehyd 803.	$C_6H_2O_2Cl_2$	Trichlorphenol 1321.
$C_6H_{12}N$	$\alpha$ -Pipicolin 1749. 1750. 1754.	$C_6H_2O_2Br_2$	Tribromphenol 936. 1173. 1175. 1321.
—	$\beta$ -Pipicolin 1754.	$C_6H_2O_2J_2$	Trijodphenol 1321. 1506.
—	Butallylmethylcarbinamin 912.	$C_6H_2O_2Cl$	Chlorchinon 1507.
—	$\beta$ -Methylpiperidin 1751. 1752.	$C_6H_2O_2Cl_3$	Trichlordiketomethyl- R-penten 845.
$C_6H_{12}J$	Sec. Hexyljodid 613.	—	Körper aus Dichloracetyl- trichlormethylcroton- säure 842.
$C_6H_{14}O$	Tertiärer Hexylalkohol 655.	$C_6H_2O_2Cl_5$	Säure aus Pentachlorresor- cin 839. 844. 846.
—	Hexylalkohol 714.	$C_6H_2O_4N_2$	o-p-Dinitrodiazobenzolimid 1922.
—	Methylamyläther 604.	$C_6H_2O_4Cl$	Chlordioxychinon 1836.
—	Aethylpropylcarbinol 675.	$C_6H_2O_6N_2$	Trinitrosophloroglucin 1225.
—	Dipropyläther 673.	$C_6H_2O_7N_2$	Pikrinsäure 1176. 1177.
—	Aethylisobutyläther 665.	$C_6H_2O_6N_3$	Trinitrophloroglucin 1081. 1225.
—	Propylisopropyläther 665.	$C_6H_2O_2Cl_2$	Dichlorphenol 1321.
$C_6H_{14}O_2$	Pinakon 651. 827.	$C_6H_4O_2Br_2$	Dibromphenol 1321.
—	Acetal 665.	$C_6H_4O_2J_2$	Dijodphenol 1321.
$C_6H_{14}O_3$	Mannit 664. 850. 2012.	$C_6H_4O_2N_4$	p-Nitrodiazobenzolimid 1921.
$C_6H_{14}N_2$	2, 5-Dimethylpiperazin. Salze 924. 925.	—	Nitroazimidobenzol 1922.
—	$\alpha$ -2, 5-Dimethylpiperazin 1872.		
—	$\beta$ -Dimethylpiperazin 1872. 1873.		
—	Hexamethylendiamin 1652.		
—	p-Diamidohexamethylennitrit 908.		

$C_6H_4O_2Cl_2$	m-Dichlorhydrochinon 1507.	$C_6H_5O_2Br$	Bromacetaerylsäure 1672.
—	p-Dichlorhydrochinon 1507.	$C_6H_5O_4N$	Citrazinsäure 878. — Salze 982. 983. — 1762. 1763.
—	Methyldichlor-m-diketo-R-penten 842.	—	Nitrohydrochinon 1214.
—	Dichlordiketomethyl-R-penten 845.	$C_6H_5O_4N_2$	Nitroamidonicotinsäure 1757.
$C_6H_4O_2Br_2$	p-Dibromhydrochinon 1507.	$C_6H_5O_4Br$	Lactonsäure aus $\beta$ -Oxal- $\alpha$ -brombuttersäure 777.
$C_6H_4O_2Cl_4$	Trichloracetylchloromethylacrylsäure 840. 848. 849.	—	$\omega$ -Oxy- $\beta$ (?) - brommethylpyroschleimsäure 1673.
—	Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäuremethylester 839.	$C_6H_5O_2N_2$	Pikraminsäure 1184.
$C_6H_4O_2Br_2$	$\omega\beta$ (?) - Dibrommethylpyroschleimsäure 1673.	$C_6H_5NCl_2$	Amido-p-dichlorbenzol 1920.
$C_6H_4O_4N_2$	m-Dinitrobenzol 196.	$C_6H_5N_2Cl$	Diazobenzolchlorid 1048. 1049. 1934. 1935.
—	Pyrazin-2, 5-dicarbonensäure 1874.	$C_6H_5N_2S$	Amidophenylendiazosulfid 1916.
$C_6H_4O_4N_2$	Dinitrobrenzcatechin 1213.	$C_6H_5Cl_2J$	Jodbenzoldichlorid 1060. 1061. 1063.
—	Pyrazol-3, 4, 5-Tricarbonsäure + 2 $H_2O$ 1684.	$C_6H_5ON_2$	Diazobenzol 1909. 1910. 1920.
$C_6H_4O_2N_4$	Trinitranilin 1120.	$C_6H_4O_2N_2$	o-Nitranilin 1096. 1097. 1910.
$C_6H_4N_2S$	Phenylendiazosulfid 1913.	—	m-Nitroanilin 196. 1502. 1862.
$C_6H_4ClJ$	o-Chlorjodbenzol 1068.	—	p-Nitranilin 1910.
$C_6H_4Cl_2J$	o-Chlorphenyljodidchlorid 1068. 1071.	—	2-Methylpyrazin-5-carbonsäure 1874.
—	m-Chlorphenyljodidchlorid 1071.	—	$\alpha'$ -Amidonicotinsäure 1757.
—	p-Chlorphenyljodidchlorid 1071.	—	Diazobenzolsäure 1910. 1911.
$C_6H_5ON$	Nitrosobenzol 1909. 1910.	$C_6H_4O_2N_4$	Heteroxanthin 990.
$C_6H_5OCl$	o-Chlorphenol 1177. 1321.	$C_6H_4O_2S$	Benzolsulfonsäure 236. — Salze 1088. — 1204.
—	m-Chlorphenol 1321.	$C_6H_4O_2N_2$	Citrazinamid. Salze 982.
$C_6H_5OBr$	p-Chlorphenol 1321.	$C_6H_4O_2Br_4$	Methylpyroschleimsäure-tetrabromid 1673. 1674.
$C_6H_5OJ$	p-Bromphenol 1321.	$C_6H_4O_2S$	Sulfonsäurephenylester. Salze 1197.
—	Jodphenol 1321.	—	Benzolsulfosäure 673. 1088. 1092. 1908.
—	Jodosphenol 1060. 1061. 1062. — Salze 1063. 1064. 1065. 1068.	$C_6H_4O_4N_2$	o-Dinitrobenzol 1080. 1081.
$C_6H_5O_2N$	Nitrobenzol 194. 195. 196. 1079. 1080. 1085. 1096. 1165. 1910. 1938.	$C_6H_4O_4Br_2$	Dibromtetramethylen-dicarbonensäure 796.
—	p-Nitrosophenol (Chinonoxim) 1503. 1505.	—	Dibrommethyltrimethylen-dicarbonensäure 776.
—	Nicotinsäure 1762.	$C_6H_4O_4J_2$	Dijodfumarsäuredimethylester 700.
$C_6H_5O_2Cl$	Chlorhydrochinon 1507.	$O_6H_4O_2S$	Brenzcatechinsulfosäure 1211.
$C_6H_5O_2Br$	Bromhydrochinon 1507.	$C_6H_4O_4N_2$	Pyrazolin-3, 4, 5-Tricarbonsäure 1686. 1687.
$C_6H_5O_2J$	Jodobenzol 1061. 1062. 1063. 1064. 1065.	$C_6H_4O_2S$	Sulfomethylpyroschleimsäure 1671.
$C_6H_5O_2N$	Nitrophenol 1214.	$C_6H_4O_2S_2$	Benzoldisulfosäure 673.
—	o-Nitrophenol 196. 1079. 1910.	$C_6H_4O_2S_2$	Brenzcatechindisulfosäure 1211.
—	p-Nitrophenol 1100. 1910.	—	Hydrochinondisulfosäure 1214.
$C_6H_5O_2Cl_2$	Dichloracetylchloromethylacrylsäure 848. 849.		
$C_6H_5O_2Br$	Brommethylpyroschleimsäure 1671. 1672.		
—	$\omega$ -Brommethylpyroschleimsäure 1672.		

$C_6H_5NCl$	p-Chloranilin 1862.	$C_6H_5O_4N_4$	Körper aus Nitrosoxy- methylglyoxim 821. 822.
$C_6H_5NBr$	p-Bromanalin 1843. 1862.	$C_6H_5O_3N_2$	Sorbinsäurenitrosit 1216.
$C_6H_5N_2Br$	Dibromphenylhydrazin 1852.	$C_6H_5O_2N_2$	Aethylenoxamsäure 976.
$C_6H_5N_3Br$	Tribromtrinitrobenzol 1081. 1082.	$C_6H_5N_2S$	Diamidophenylmercaptan 1915.
$C_6H_7ON$	o-Amidophenol 196. 701. 1079. 1096. 1836.	—	Acetylaceton - Thioharnstoff 971.
—	m-Amidophenol 1177. 1178. 1930.	$C_6H_7ON$	$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Ketopentame- thylenoxim 830.
—	p-Amidophenol 195. 1080. 1104. 1178. 1183. 1380.	$C_6H_7ON_3$	1, 2, 4, 6-Triamidophenol. Pikrat 1179.
—	Phenylhydroxylamin 195.	$C_6H_5O_3N_3$	Triamidophloroglucin 1225.
—	n-Methyl- $\alpha$ -pyridon 1763.	$C_6H_5O_2Cl$	Chloracetessigester 1725.
—	$\alpha$ -Acetylpyrrol 1683.	$C_6H_5O_2Br$	Bromacetessigester 732.
$C_6H_7O_2N$	Methylpyroschleimsäure- amid 1670.	$C_6H_{10}ON_2$	Methyläthylisoxazonimid 1010.
—	p-Methyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -dioxypyridin 1759. 1760. 1761.	$C_6H_{10}O_4S$	Thiodiglycolsäuremethyl- ester 808.
—	m-Amidoresorcin (Phlor- amin) 1227.	$C_6H_{10}O_4S_2$	Dithiodilactylsäure 809.
$C_6H_7O_2N_3$	p-Nitrophenylhydrazin 1722. 1777.	$C_6H_{10}O_4S_3$	Trithiodilactylsäure 808. 909.
—	Oxamidodiacetonitril 957.	$C_6H_{11}O_2Cl$	$\beta$ -Chlorpropionsäurepropyl- ester 688.
—	Triamidochinon 1508.	$C_6H_{11}O_3N$	Säure aus $\alpha$ -Pipicolin 1749.
$C_6H_7O_2S$	Benzolsulfamid 1024.	—	$\alpha$ -Isonitrosoisobutylenessig- säure 942.
$C_6H_7O_3N$	Cyanbrenztraubensäure- ester. Salze 956.	$C_6H_{11}O_4N$	Carbomethoxy- $\beta$ -amido- propionsäuremethylester 936. 937.
—	$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylisoxazol- $\beta$ -car- bonsäure 1496.	—	Carbäthoxy- $\beta$ -amidopro- pionsäure 937.
$C_6H_7O_4N_3$	4-Isonitrosopyrazolon-3-car- bonsäureäthylester 1693.	$C_6H_{12}ON_2$	$\alpha$ -Amidoxylisobutylessig- säurenitril 942.
$C_6H_7O_4P$	Phenylphosphorsäure 1966.	$C_6H_{12}O_2N_2$	Isonitrosoisobutylenessig- säureamid 942.
$C_6H_7O_5Br$	$\beta$ -Oxal- $\alpha$ -brombuttersäure 777.	$C_6H_{12}O_2N_4$	$\alpha$ -Dinitrosodimethylpiper- azin 1872.
$C_6H_7N_2Cl$	o-Chlorphenylhydrazin 1950.	—	$\beta$ -Dinitrosodimethylpiper- azin 1873.
—	m-Chlorphenylhydrazin 1950. 1951.	$C_6H_{12}O_3N_2$	Carbäthoxy- $\beta$ -amidopro- pionsäureamid 937.
—	p-Chlorphenylhydrazin 1951.	$C_6H_{15}O_4S_3$	Triäthylidendisulfonsulfid 817.
$C_6H_7N_2Br$	p-Bromphenylhydrazin 1952.	—	Disulfonsulfid 803.
$C_6H_8ON_2$	1, 2, 4-Diamidophenol. Salze 1179.	$C_6H_{15}O_6N_2$	Schleimsäureamid 801.
—	o-p-Diamidophenol 196.	$C_6H_{15}O_6S_3$	Trithioacetaldehyde 816. 817.
—	o-Diamidophenol 1227.	—	Triäthylidentrisulfon 816. 817.
—	Acetylaceton-Harnstoff 970. — Salze 971.	$C_6H_{15}ON$	Amidocapronaldehyd 1749.
$C_6H_8O_2N_2$	Diamidobrenzcatechin 1213.	—	Diacetonamin 924. 1744. 1745. 1746.
—	Acetylmethylisoxazonim- imid 1010.	—	Methyl-n-butylketoxim 834.
$C_6H_8O_2J_2$	Bijodcrotonsäureäthylester 699.	$C_6H_{13}O_2N$	Dimethylisopropylnitro- methan 640. 641.
$C_6H_8O_3N_2$	Cyanbrenztraubensäure- esteroxim 956.	—	Leucin 944. 945. 946. 1990.
—	Pyrazolon-3-carbonsäure- äthylester 1693.	—	$\alpha$ -Amidoisobutylessigsäure 944. 945. 946.
		—	$\alpha$ -Amidocapronsäure 945.



$C_6H_{11}O_2N$	$\gamma$ -Oxyisocapronamid 786.	$C_6H_4OClJ$	m-Chlorjodosobenzol 1071.
—	Tert. Nitrohexan 637.	—	p-Chlorjodosobenzol 1071.
$C_6H_{10}O_3N$	$\alpha$ -Amidoxylisobutylensäure 942.	$C_6H_4OBrJ$	m-Bromjodosobenzol 1071.
$C_6H_{12}O_3N$	d-Glucosamin 867.	—	p-Bromjodosobenzol 1062.
—	Isoglucosamin 868.	$C_6H_4O_2NCl$	$\alpha'$ -Chlornicotinsäure 1757.
—	Fructosamin 868.	$C_6H_4O_2NBr$	o-Bromnitrobenzol 1925.
$C_6H_{10}O_3N$	Glucosoxim 859.	—	p-Bromnitrobenzol 1106.
$C_6H_{14}ON_2$	Tert. Amylharnstoff 969.	—	$\gamma$ -Bromnicotinsäure 1761. 1762.
$C_6H_{14}O_4S$	Aethylpropylätherschwefelsäure 675.	$C_6H_4O_2N_2S$	Thionyl-m-phenylen-diamin 1105.
$C_6H_{14}O_4S_2$	Aethylendiäthylsulfon 803.	—	Thionyl-p-phenylen-diamin 1105.
—	Aethylendiäthylsulfon 803.	$C_6H_4O_2ClJ$	o-Chlorjodobenzol 1069. 1072.
$C_6H_{14}NCl$	$\beta$ -Methyl- $\epsilon$ -chloramylamin 1751.	—	m-Chlorjodobenzol 1072.
—	Dipropylchloramin 1097.	—	p-Chlorjodobenzol 1072.
$C_6H_{14}NBr$	Bromyldipropylamid 958.	$C_6H_4O_2BrJ$	m-Bromjodobenzol 1072.
—	$\beta$ -Propenyltrimethylammoniumbromid 920. — Salze 921.	—	p-Bromjodobenzol 1062.
$C_6H_{14}N_2S$	Methylisobutylthioharnstoff 973.	$C_6H_4O_2NCl$	Chlor-m-nitrophenol 1174.
—	Methyl-(sec.)-butylthioharnstoff 974.	$C_6H_4O_2NJ$	o-Nitrojodosobenzol 1070.
$C_6H_{10}ON$	Campherphoronoxim 835.	—	m-Nitrojodosobenzol. Salze 1065. 1069.
$C_6H_{10}O_2N$	Acetalamin 817. 819. 1112. 1871.	—	p-Nitrojodosobenzol 1062. 1070.
—	Amidoacetal 1089. 1830. 1832.	—	Jod-m-nitrophenol 1174.
$C_6H_{15}O_3B$	Triäthylborsäureester 29.	$C_6H_4O_2N_2S$	p-Diazobenzolsulfosäure 1908.
— 6 IV —			
$C_6HO_7N_3Br_3$	Tribromtrinitrophenol 1081.	—	Thionyl-o-nitranilin 1102.
$C_6H_2O_4NCl_3$	Trichlorcitrazinsäure 983.	$C_6H_4O_4NJ$	o-Nitrojodobenzol 1070.
$C_6H_2O_4NBr_3$	Tribromcitrazinsäure + $H_2O$ 983.	—	m-Nitrojodobenzol 1064.
$C_6H_2O_6N_2Cl$	Pikrylchlorid 1101. 1894.	—	p-Nitrojodobenzol 1070.
$C_6H_2O_6N_2S$	Nitrophenylendiazosulfid 1916.	$C_6H_4O_7N_2S$	Dinitrobenzolsulfosäure 1160.
$O_6H_2O_4N_2Cl$	2, 4-Dinitro-1-chlorbenzol 1159.	$C_6H_4N_2ClBr$	p-Bromdiazobenzolchlorid 1952.
$C_6H_2O_4N_2Br$	Bromdinitrobenzol 1100.	$C_6H_4Cl_2BrJ$	m-Bromphenyljodidchlorid 1071.
$C_6H_4ONCl_3$	Körper aus Trichloracetyltrichlormethylcrotonsäure 843.	$C_6H_3ONBr_2$	Dibrom-p-amidophenol 1380.
—	Trichlorimidoketo-R-penten 848.	$C_6H_3ONS$	Thionylanilin 911. 1101.
$C_6H_4ONCl_3$	Imidchlorid der Trichloracetylchlor-methylacrylsäure 848.	$C_6H_3O_2NCl_4$	Trichloracetylchlor-methylacrylsäureamid 848.
$C_6H_4OClJ$	o-Chlorjodosobenzol 1068. — Salze 1069. 1071.	$O_6H_3O_2NBr_2$	Dibrommethylidoxypyridin 1761.
		$C_6H_3O_2Cl_3S$	Benzolsulfchlorid 236. 674. 1088. 1092. 1518.
		$C_6H_3O_2JS$	Benzolsulfosäurejodid 1089.

$C_6H_5O_2NS$	m-Nitrobenzolsulfosäure 195.
$C_6H_4ONCl$	Chlor-m-amidophenol 1174.
$C_6H_5ON_2S$	Thionylphenylhydrazon 1137.
$C_6H_4O_2N_2S$	Nitroamidophenylmercaptan 1915.
$C_6H_7O_2NS$	Benzolsulfonamid 1089. 1090.
$C_6H_7O_2NS$	Sulfanilsäure 1050.
—	m-Amidobenzolsulfosäure 1050.
—	Metanilsäure 195. 1079.
$C_6H_7O_2NS$	p-Amidophenol-o-sulfosäure 1080.
—	Amidophenolsulfosäure IV 1197.
$C_6H_7O_7NS_2$	p-Amidophenoldisulfosäure 1197. 1198.
$C_6H_5O_2N_2S$	m-Phenylenthionaminsäure 1105.
$C_6H_5O_2NP$	Monophenylamidophosphorsäure 1966.
$C_6H_5O_2N_2S$	(2, 4)-Phenylendiamin-1-sulfosäure 1159.
—	p-Phenylendiaminmonosulfosäure 1159.
$C_6H_5O_2N_2S_2$	Körper aus Acetonitril und Schwefelsäureanhydrid 995.
$C_6H_{11}ONS$	Butallylmethylcarbinthionylamin 912.
$C_6H_{12}O_2NBr$	Bromnitrohexan 639.
— 6 V —	
$C_6HONBr_2S$	Thionyltetrabromanilin 1102.
$C_6H_2ONJ_2S$	Thionyl-m-dijodanilin 1102.
$C_6H_4ONClS$	Thionyl-o-chloranilin 1102.
$C_6H_4ONBrS$	Thionyl-o-bromanilin 1102.
—	Thionyl-m-bromanilin 1102.
—	Thionyl-p-bromanilin 1102.
$C_6H_4ONJS$	Thionyl-p-jodanilin 1102.
$C_6H_4O_2NCl_2J$	o-Nitrophenyljodidchlorid 1070.
—	m-Nitrophenyljodidchlorid 1064.
$C_6H_5O_2NBr_2S$	2, 6-Dibromsulfanilsäure 1050.
$C_6H_5ONCl_2P$	Anilin-n-Oxychlorphosphin 1109.

C<sub>7</sub>-Gruppe.

$C_7H_8$	Toluol 25. 239. 1024. 1029. 1048. 1306. 1487. 1518.
$C_7H_{12}$	Methylcyclohexan-1 1018.
$C_7H_{14}$	Heptanaphten 1018.
—	Hexahydrotoluol 1018.
—	Heptilen 637.
$C_7H_{16}$	Norm. Heptan 639.
— 7 II —	
$C_7HCl_7$	Heptachlortoluol 841.
$(C_7H_4O_2)_x$	Polysalicylid 1321. 1322. 1324.
$C_7H_4Cl_4$	o-Chlorbenzotrichlorid 1052.
$C_7H_5N$	Benzonitril 995. 1722.
$C_7H_5Cl_3$	o-Chlorbenzalchlorid 1058.
—	Benzotrichlorid 98.
$C_7H_6O$	Benzaldehyd 98. 819. 1043. 1102. 1103. 1104. 1105. 1106. 1138. 1235. 1256. 1257. 1259. 1278. 1279. 1300. 1311. 1352. 1403. 1466. 1491. 1567. 1830. 1832. 1890.
$C_7H_6O_2$	Benzoessäure 765. 1260. 1286. 1567. 1568. 1569.
—	Salicylaldehyd 889. 1105. 1431. 1965.
—	m-Oxybenzaldehyd 1240. 1413.
—	p-Oxybenzaldehyd 889. 1570.
—	Oxybenzaldehyde 1095.
—	Toluchinon 736.
$C_7H_6O_3$	Salicylsäure 1067. 1175. 1312. 1313. 1314. 1319. 1320. 1321. 1326. 1463. 2166. 2232. 2238. 2239. 2240. 2247.
—	m-Oxybenzoessäure 1327.
—	p-Oxybenzoessäure 1328.
—	Protocatechualdehyd 1436. 1437.
$C_7H_6O_4$	m-Dioxybenzoessäure 1578.
—	s-Dioxybenzoessäure 1519.
—	Dioxybenzoessäure 1286.
—	Protocatechusäure 877. 1312. 1327.
$C_7H_6O_5$	Gallussäure 56. 1314. 1389. 1390. 1391. 2241.
$C_7H_6N_2$	Indazol 1697.
—	Benzimidazol 1703. 1711. 1713.
$C_7H_6Cl_2$	Dichlortoluol 1024.
—	Benzalchlorid 1024. 1969.
$C_7H_7N_2$	Azimidotoluol 1732. 1733.
$C_7H_7Cl$	Chlortoluol 1024.
—	o-Chlortoluol 98. 1052. 1268.

$C_7H_7Cl$	m-Chlortoluol 98. 1900.	$C_7H_{10}O_4$	Tetraconsäure (Dimethylitaconsäure) 695.
—	p-Chlortoluol 98.	—	Pentamethylendicarbonsäure
—	Benzylchlorid 98. 1046. 1938.	—	703.
$C_7H_7Br$	o-Bromtoluol 98. 1269.	—	Diacetessigsäuremethylester
—	m-Bromtoluol 98.	—	1496.
—	p-Bromtoluol 98. 1098.	$C_7H_{10}O_4$	Acetylaceton-o-carbonsäure-
$C_7H_7J$	p-Jodtoluol 1060. 1061. 1098.	—	methylester 1496.
$C_7H_8O$	Kresol 1177. 1185. 1186.	—	Oxymethylenacetessigester
—	o-Kresol 1399.	—	730.
—	m-Kresol 1167. 1173.	—	Dimethylcitraconsäure 696.
—	p-Kresol 1197. 1329.	—	760.
—	$\Delta^1, \delta^2$ -Dihydrobenzaldehyd	—	Dimethylmesaconsäure 760.
—	1639.	—	Dimethylitaconsäure 760.
$C_7H_8O_2$	Dimethylpyron 782. 1223.	—	Dimethylaticonsäure 760.
—	Guajacol 1169. 1177. 1209.	—	Tetraconsäure 760.
—	1280. 1350. 1447. 2232.	—	Terebinsäure 787. 810.
—	Orcin 1221. 2232.	$C_7H_{10}O_5$	Oxaleessigsäureäthylmethyl-
—	Homobrenzoatechin 1210.	—	ester 738.
—	1211.	—	Hydrochelidonsäure 1729.
—	$\Delta^1, \delta^2$ -Dihydrobenzoesäure	$C_7H_{10}O_5$	Lactonsäure aus Diallyloxal-
—	1639.	—	säure 726. — Salze 727.
—	Toluhydrochinon 1513.	—	Propionyläpfelsäure 771.
$C_7H_8O_3$	Dimethylcitraconsäureanhy-	$C_7H_{10}N_2$	o-Toluylendiamin 1153. 1154.
—	drid 695.	—	o-p-Toluylendiamin 1097.
—	Acetylfurfuralkohol 1665.	—	m-p-Toluylendiamin 1893.
—	$\alpha \beta'$ -Dimethylfurfuran- $\beta$ -car-	—	o-Amidobenzylamin 1846.
$C_7H_8O_4$	bonsäure 773.	—	1847.
$C_7H_8O_5$	Iretol 1574. 1575.	—	Methyl-o-phenylendiamin
—	Ketopentamethylendicarbon-	—	1159.
—	säure. Salze 798.	—	o-Tolylhydrazin 1953.
—	Propionyläpfelsäureanhydrid	—	p-Tolylhydrazin 1944. 1953.
$C_7H_8N_2$	771.	—	1957.
—	Benzamidin 1866.	—	$\alpha$ -Methylphenylhydrazin.
—	Benzalhydrazin 1938.	—	Salze 1942.
$C_7H_8N$	Benzylamin 801. 1105. 1106.	—	aa. Methylphenylhydrazin
—	1128. 1130. 1133. 1422. 1745.	—	1965.
—	1746. 1884. 1885.	—	Methyl- o - phenylendiamin
—	Toluidine 1049. 1095.	—	1894.
—	o-Toluidin 1079. 1124. 1249.	$C_7H_{12}O$	Suberon (Ketoheptamethen)
—	1268. 1422. 2231.	—	831. 832.
—	m-Toluidin 1900.	$C_7H_{12}O_2$	Hexahydrobenzoesäure 704.
—	p-Toluidin 195. 1097. 1098.	—	Teracrylsäure 787.
—	1124. 1129. 1508. 1510. 1513.	—	Heptolacton 787.
—	2231.	—	$\alpha$ -Aethylacetylaceton 1472.
—	$\alpha$ - $\alpha$ -Lutidin 1756.	—	Methylpropionylaceton 1689.
—	Methylanilin 1099.	$C_7H_{12}O_3$	Dimethylävalinsäure 728.
$C_7H_8N_3$	Aethyladenin 992.	—	Methylacetessigsäureäthyl-
$C_7H_8Br_2$	Heptabromheptan 626.	—	ester 942.
$C_7H_{10}O$	3-Methyl- $\Delta^2$ -Keto-R-hexen	$C_7H_{12}O_4$	Malonsäureester 193. 194. 691.
—	1167.	—	692 703. 728. 730. 751. 795.
—	3-Methyl- $\Delta^2$ -Ketoheptylen	—	796. 929.
—	735. — Biulfittverbindung,	—	Pimelinsäure 1312.
—	Phenylhydrazon 736.	—	$\alpha$ -Pimelinsäure 831. 832.
$C_7H_{10}O_2$	Furfuryläthyläther 1665.	—	$\beta$ -Methyladipinsäure 756.
—	$\Delta^1$ -Tetrahydrobenzoesäure	—	Diäthylmalonsäure 745.
—	1639.	—	Sec. Butylmalonsäure 692.
$C_7H_{10}O_3$	$\alpha$ -Diacetyl- $\beta$ -oxypropylen	—	Isopropylbernsteinsäure 747.
—	1472.		

$C_7H_{12}O_4$	n-Propylbernsteinsäure 747.	$C_7H_{17}N$	Heptylamin 637. 640.
—	Citronellapimelinsäure 1525.	—	Dipropylcarbinamin 907. —
—	Brenzweinsäures Orthoäthyl 755.	—	Salze 908.
—	Brenzweinsäures Dimethyl 754. 755.	—	— 7 III —
—	Trimethylbernsteinsäure 763.	$C_7H_5O_2Cl_3$	Pentachlororcin 840. 841. 842.
$C_7H_{12}O_2$	Chinasäure 793.	$C_7H_5O_2N_2$	Dinitrosalicylsäurenitril 1717. 1721.
$C_7H_{13}N$	Norhydrotropidin 1813.	$C_7H_5O_2N_2$	Isocyanäureoxydinitrophenylester 1184.
—	Heptylsäurenitril 690.	$C_7H_4O_2N_2$	o-Nitrobenzonitril 1716.
—	n-Methyltetrahydropicolin 1755.	—	m-Nitrobenzonitril 995.
$C_7H_{13}N_5$	Pentamidotoluol 1508.	$C_7H_4O_2Cl_2$	Dichlor-p-oxybenzoesäure 1328.
$C_7H_{13}Cl$	Suberylchlorid 832. 833.	$C_7H_4O_2Br_4$	Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd 1413.
$C_7H_{13}J$	Suberyljodid 833.	$C_7H_4O_2N_2$	Nitrosalicylsäurenitril 1717.
$C_7H_{14}O$	Methyläthylallylcarbinol 655.	—	1, 2, 5-Nitrosalicylsäurenitril 1721.
—	Methylamylketon 640.	$C_7H_4O_2Cl_2$	Trichloracetyltrichlor-methylcrotonsäure 842. 843.
—	Suberylalkohol (Suberol) 832. 833.	—	Säure aus Pentachlororcin 840. 845.
$C_7H_{14}O_2$	Oenanthsäure 680. 1169.	$C_7H_4O_2Br_2$	m-m-Dibromsalicylsäure 1316.
—	Buttersäurepropylester 680.	$C_7H_4O_2N_4$	Oxalylmalonsäures Diureid 965.
—	Tert. Essigsäureamylester 622.	—	Oxalylmalonyldiureid + $H_2O$ 977. 984.
—	Oenanthylsäure. Salze 690.	$C_7H_4O_2N_2$	Pyrazintricarbonsäure 1874.
—	Aethylisopropylessigsäure 692.	$C_7H_4O_7N_2$	Dinitrosalicylsäure 1317. 1717. 1721.
—	Aethylvalerat 44. 45.	$C_7H_4NCl$	o-Chlorbenzonitril 1283. 1284.
—	Norm. Heptylsäure 690.	$C_7H_5ON$	Salicylnitril 1424.
—	Methylisobutylessigsäure. Salze 691.	—	Salicylsäurenitril 1716. 1717. 1721.
—	Acetat des Tertiärbutylcarbinols 651.	—	Phenylisocyanat 764. 765.
$C_7H_{14}O_3$	$\beta$ -Methylisopropyl- $\beta$ -milchsäure 787.	$C_7H_5OCl$	Benzoylchlorid 1099. 1938. 1975.
$C_7H_{14}O_4$	Glycerinsäure-n-butylester 43. 45. 742.	$C_7H_5O_2N_2$	Nitrobenzimidazol 1703. 1711. 1712.
—	Glycerinsäure - sec. - butylester 43.	—	Azimidobenzoësäure 1733.
—	Glycerinsäure-i-butylester 43.	—	Nitroindazol 1186.
$C_7H_{14}O_5$	Methylrhamnosid 864.	—	Diazobenzolimid-m-carbonsäure 1922.
—	Aethylarabinosid 864.	$C_7H_5O_2Cl$	o-Chlorbenzoësäure 197. 1268.
$C_7H_{14}O_6$	Bornesit (Methylinosit) 887.	$C_7H_5O_2Cl_3$	Trichlororcin 841.
—	Methylglucosid 862. 863. 864.	$C_7H_5O_2Br$	o-Brombenzoësäure 1268.
$C_7H_{14}N_2$	Dipropylcyanamid 1001. 1002. 1097.	$C_7H_5O_2J$	o-Jodbenzoësäure 1065. 1269. 1270. 1271. 1272. 1274. 1275.
—	Dipropylcarbodiimid 1002.	—	p-Jodbenzoësäure 1273.
$C_7H_{15}N$	$\beta$ -Aethylpiperidin 1752.	$C_7H_5O_3N$	o-Nitrobenzaldehyd 1415.
—	Suberylamin 833.		
$C_7H_{15}Cl$	Heptylchlorid 632.		
$C_7H_{15}Br$	Norm. Heptylbromid 626.		
$C_7H_{16}O_2$	Methylenpropyläther 668. 669.		
$C_7H_{16}O_3$	Orthoameisensäureäthylester 681. 682.		
—	Orthoameisenäther 730. 731.		
—	Orthoameisensäureäther 665.		
—	Glycerin aus Methyläthylallylcarbinol 656.		
$C_7H_{16}S_2$	Aethylmercaptol des Acetons 802.		

$C_7H_5O_2N$	m-Nitrobenzaldehyd 1278. 1279. 1415. 1492.	$C_7H_5N_2Br_4$	Brom-o-Diazotoluolperbromid 1953.
—	p-Nitrobenzaldehyd 1303. 1415.	—	Brom-p-toluoldiazoperbromid 1953.
$C_7H_5O_2Cl$	Chlor-p-oxybenzoësäure 1328.	$C_7H_5N_2S$	o-Phenylenthioharnstoff 1155.
—	p-Chlor-o-oxybenzoësäure 1326. 1327.	—	p-Phenylenthioharnstoff 1155.
$C_7H_5O_3Cl_2$	Säure aus Pentachlororcin 840. 845.	—	Toluylendiazosulfid 1914.
—	Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäure 841. 842.	$C_7H_5N_2Br$	p-Brom-o-toluolazoimid 1953.
$C_7H_5O_3Br$	p-Brom-m-oxybenzoësäure 1327.	—	Brom-p-toluolazoimid 1953.
—	Bromsalicylsäure 1325.	$C_7H_7ON$	Benzamid 995. 1353. 1890. 1921.
$C_7H_5O_3J$	Jodobenzoësäure 1065. — Salze 1066. 1067. 1068. — 1269. 1270. 1272.	—	Benzaldoxim 825. 1413. 1414. 1938.
$C_7H_5O_4N$	Chinolinsäure 947. 1768. 1811.	—	o-Amidobenzaldehyd 1805.
—	o-Nitrobenzoësäure 186. 1272.	—	m-Amidobenzaldehyd 1241. 1415.
—	m-Nitrobenzoësäure 196. 197. 1079. 1272. 1274.	—	Formanilid 1110.
—	p-Nitrobenzoësäure 1273. 1301. 1303.	—	Methylenamidophenole 1183.
$C_7H_5O_4Br$	Bromcumalinsäuremethyl- ester 779.	—	Körper aus Dibromcotin 1769.
$C_7H_5O_4J$	Jodobenzoësäure 1067. — Salze 1269. 1270.	$C_7H_7OJ$	o-Jodosotoluol 1062.
$C_7H_5O_5N$	1, 2, 5-Nitrosalicylsäure 1720.	—	p-Jodosotoluol. Salze 1061.
—	o-Nitrosalicylsäure 1717.	$C_7H_7O_2N$	Anthranilsäure 1268. 1272. 1778.
—	m-Nitrosalicylsäure 1317.	—	o-Amidobenzoësäure 1275. 1276. 1277.
$C_7H_5O_5Br$	Bromgallussäure + 3 $H_2O$ 1395.	—	m-Amidobenzoësäure 1104. 1275. 1276. 1922.
$C_7H_5O_7N_2$	Pikrinsäuremethyläther 1101.	—	p-Amidobenzoësäure 1275. 1276. 1278.
$C_7H_5NCl_2$	Isocyanphenylchlorid 1723. 1724.	—	o-Nitrotoluol 195. 239. 1079. 1249. 1251.
$C_7H_5NS$	Phenylsenföl 1261.	—	p-Nitrotoluol 195. 196. 239. 1079. 1083. 1085.
$C_7H_5O_2N_2$	o-Nitrobenzaldoxime 1416.	$C_7H_7O_2N_2$	Salicylaldoxim 1424. 1717.
—	m-Nitrobenzamid 995.	—	Methylchinonoxim 1503.
—	m-Diazobenzoësäure 1922.	$C_7H_7O_2N_2Br$	Acetylguanin 1983.
$C_7H_5O_4N_2$	o-p Dinitrotoluol 196. 1097.	$C_7H_7O_2J$	Brommeritenlacton 725.
—	m-Dinitrotoluol 1909.	—	o-Jodotoluol 1062.
$C_7H_5O_3N_2$	o-p-Dinitrophenolmethyl- äther 1100.	—	p-Jodotoluol 1062.
$C_7H_5O_6S$	m-Oxybenzaldehyd-p-sulfo- säure 1240.	$C_7H_7O_2N$	o-Nitroanisol 1079. 1100.
—	o-Sulfobenzoësäure 1327.	—	p-Nitroanisol 1100.
$C_7H_5O_6N_4$	Oxydinitrophenylharnstoff 1185.	—	m-Nitro-o-kresol 1186.
—	Dinitrosalicylamidoxim 1721.	—	o-Nitrobenzylalkohol 1359.
$C_7H_5O_6S$	Sulfoxybenzoësäure + $H_2O$ 1286.	$C_7H_7O_3N_2$	Amidosalicylsäure 196.
$C_7H_5O_6S_2$	s-Disulfobenzoësäure 1285.	—	Nitrobenzoylhydrazine 1937.
		$C_7H_7O_4N_2$	Nitrosalicylamidoxim 1721.
		$C_7H_7NCl_2$	$\alpha$ , o-p-Dichlor-o-toluidin 1293.
		—	Benzylchloramin 1097.
		$C_7H_7NS$	Thiobenzamid 1287.
		$C_7H_7N_2Cl$	o-Diazotoluolchlorid 1691.
		—	p-Diazotoluolchlorid 1691.

$C_7H_7N_2Cl$	Diazotoluolchlorid 1691.	$C_7H_5ON$	Dihydrobenzaldoxim 1413.
$C_7H_7Cl_2J$	o-Tolyljodidchlorid 1062.	—	Amidokresol 195.
—	p-Tolyljodidchlorid 1061.	—	Dihydrobenzamid 1639.
$C_7H_5ON_2$	Benzenylamidoxim 934.	—	Homooacetylpyrrol 1679.
—	m-Amidobenzamid 995.	$C_7H_5ON_2$	o-Amidobenzhydrazid 1280.
—	Formylphenylhydrazin 1723.	—	Phenylsemicarbazid 1729.
—	Benzoylhydrazin 1937. 1938.	$C_7H_5ON_2$	Amidobenzoylhydrazine 1937.
$C_7H_5ON_4$	Dimethylhypoxanthin 992.	$C_7H_5ON_2$	Aethylguanin 1983.
$C_7H_5O_2N_2$	m-Hydrazinbenzoesäure 1922.	$C_7H_5O_2N$	Aethylendioxyppyridin 1760.
—	p-Nitro-o-toluidin 196. 1097.	—	1761.
—	Nitrotoluidin 1186.	—	Allylsuccinimid 1261.
—	s-Phenylxyharnstoff 917. 918.	$C_7H_5O_2N_2$	Triamidotoluchinon 1508.
$C_7H_5O_2N_2$	m-Nitro-p-toluidin 1151.	$C_7H_5O_2N$	Cyanacetessigester 1168.
—	o-Nitro-p-toluidin 196.	—	1744. 1745. 1746.
—	Nitro-p-toluidin 1298.	$C_7H_5O_2Cl_2$	Chloralsäure 866.
—	Nitrotoluidin 1900.	—	Parachloralsäure 867.
—	2,5-Dimethylpyrazin-3-carbonsäure 1874.	$C_7H_5N_2Br$	p-Brom-o-tolylhydrazin 1958.
—	o-Nitrobenzylamin 1359.	—	Brom-p-tolylhydrazin 1953.
—	Oxybenzoylhydrazine 1937.	$C_7H_5N_2S$	Phenylthiosemicarbazid 1113.
$C_7H_5O_2N_4$	Paraxanthin 990.	$C_7H_{10}ON_2$	Diamidokresol 196.
—	Theobromin 967. 987. 990. 2248.	—	p-Methoxyphenylhydrazin 1702. 1965.
$C_7H_5O_2Br_2$	Dihydrobenzoesäuredibromid 1639.	$C_7H_{10}OBr_2$	3-Methyl- $\Delta_2$ -ketoheptylen- dibromid 736.
$C_7H_5O_2Br_4$	Dihydrobenzoesäuretetra- bromid 1639.	$C_7H_{10}O_2Cl_2$	$\beta$ -Methyladipinsäuredichlo- rid 756.
$C_7H_5O_2S$	Benzolsulfinsäuremethyl- ester 1087.	$C_7H_{10}O_2N_2$	Pyridazon-3-carbonsäure- ester 1892.
$C_7H_5O_2N_4$	Carnin 990.	$C_7H_{10}O_4N_2$	Pyrazolin-3, 5-dicarbon- säuremethylester 1686.
$C_7H_5O_2S_2$	o-Toluolsulfosäure 1091.	$C_7H_{10}O_4N_4$	Phenylhydrinsalz des Di- nitromethans 642.
—	p-Toluolsulfosäure 673. 1906.	$C_7H_{10}N_2J$	Methyladeninmethyljodid 992.
—	Sulfonsäure-p-Kresylester. Na-Salz 1197.	$C_7H_{11}ON$	3-Methyl- $\Delta_2$ -Ketoheptylen- oxim 736.
—	Methansulfonsäurephenyl- ester 1197.	$C_7H_{11}O_2N$	Diacetylallylamin 1261.
$C_7H_5O_4N_2$	Pyrazol-3, 5-dicarbonsäure- dimethylester 1686.	$C_7H_{11}O_2N$	Piperidylloxamsäure 976.
$C_7H_5O_4S$	Methoxybenzolsulfosäure 1908.	$C_7H_{11}O_4N_2$	Diäthylxynitroazoxazin 741.
$C_7H_5O_4S$	Homobrenzcatechinsulfo- säure. Salze 1211.	$C_7H_{11}O_5N$	Acetmalonestersäureoxim 1335.
$C_7H_5NCl$	p-Chlor-o-toluidin 1292. 1293. 1295.	—	Oxalyl- $\delta$ -amidovalerian- säure 976.
—	Benzylchloramin 1097.	$C_7H_{12}O_2N_2$	Diäthylxiazoxazin 741.
$C_7H_5N_2S$	Phenylthioharnstoff 1133.	$C_7H_{12}O_2N_4$	Diurimido-Acetylaceton 970. 971.
$C_7H_5ON$	p-Anisidin 1182. 1383.	$C_7H_{12}O_7S$	Sulfoisopropylbernstein- säure 810. 811.
—	$\alpha$ -Benzylhydroxylamin 1136. 1137.	$C_7H_{12}N_4S_2$	Dithiourimido-Acetylaceton 971.
—	n-Aethyl- $\alpha$ -pyridon 1763.	$C_7H_{12}ON$	Suberonoxim 832. 833.
—	p-Amidobenzylalkohol 196.	$C_7H_{12}O_2N$	Stachydrin 1660. 1661. 1662.
—	p-Tolylhydroxylamin 196.		
—	p-Amido-o-Kresol 1381.		
—	Benzylhydroxylamin 1417. 1419. 1420. 1421.		

$C_7H_{10}O_2Cl$	$\beta$ -Chlorpropionsäureisobutylester 688.	$C_7H_4O_2N_2S$	Nitrocarbamidothiophenol 1915.
—	$\delta$ -Chlorvaleriansäureäthylester 1752.	$C_7H_4O_2Br_2S$	Methansulfonsäuretetra- bromphenylester 1197.
$C_7H_{10}O_2N$	Carbäthoxy- $\beta$ -amidopropionsäuremethylester 937.	$C_7H_4O_2NJ$	Nitro-o-jodbenzoesäure 1274. 1275.
—	Carbomethoxy- $\beta$ -amidopropionsäureäthylester 937.	—	p-Jod-m-nitrobenzoesäure 1273. 1274.
—	Glutaminsäuremonoäthylester 950.	$C_7H_4O_2NJ$	Nitro-o-jodobenzoesäure 1274.
$C_7H_{14}O_2N_2$	$\beta$ -Methyladipinsäureamid 756.	—	p-Jodoso-m-nitrobenzoesäure. Salze 1273. 1274.
$C_7H_{14}O_2N_2$	Allophansäureamylester 972.	$C_7H_4O_2NJ$	p-Jodo-m-nitrobenzoesäure 1274.
$C_7H_{15}ON$	Aenanthaldoxim 942. 1414.	$C_7H_4O_2Cl_2S_2$	s-Disulfobenzoesäuredichlorid 1285.
—	Eczemin 1651. 1652.	$C_7H_4NBrS$	p-Bromphenylsenföhl 1202.
—	Methyl-i-amylketoxim 834.	$C_7H_5O_2NBr_2$	Dibrom-m-nitro-o-kresol 1186.
$C_7H_{15}O_2N$	Sec. Nitroheptan oder Methylamylnitromethan 640.	$C_7H_5O_2NS$	o-Benzoesäuresulfonid 1281. 1282. 1284.
—	Tert. Nitroheptan 637.	—	o-Cyanbenzolsulfosäure 1281.
$C_7H_{16}ON_2$	Sym. Dipropylharnstoff 968.	$C_7H_5O_2N_2Cl$	Nitro-o-chlorbenzaloxim 1717. 1720.
—	As. Dipropylharnstoff 968.	$C_7H_5O_2NS$	m-Nitrobenzaldehyd-p-sulfosäure 1240.
$C_7H_{16}O_2S_2$	Sulfonal 802. 803.	$C_7H_5ONJ$	Jodisofornanilid 959.
$C_7H_{16}NBr$	Isocrotyltrimethylammoniumbromid. Pt-Salz 920. Perbromid 921.	—	o-Jodbenzoesäureamid 1271.
$C_7H_{16}NBr_2$	Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid. Salze 921.	$C_7H_5ON_2S$	Amidocarbamidothiophenol 1916.
$C_7H_{16}N_2S$	Methylisoamylthioharnstoff 974.	$C_7H_5O_2NCl$	Methyl- $\alpha$ -chlorchinoxim 1504.
—	Aethylisobutylthioharnstoff 973.	—	Methyl- $\beta$ -chlorchinoxim 1504.
—	Aethyl-(sec.)-butylthioharnstoff 974.	—	o-Nitrobenzylchlorid 1133. 1358. 1843. 1862.
—	Sym. Dipropylsulfoharnstoff 969.	$C_7H_5O_2NCl_2$	Dichloracetyltrichlormethylcrotonsäureamid 841.
$C_7H_{16}O_2N_2$	Körper aus Glucose und Amidoguanidinnitrat 850.	$C_7H_5O_2N_2S$	o-Cyanbenzolsulfamid 1282.
— 7 IV —		—	Pseudosaccharinamid 1283.
$C_7H_8O_7N_2Br_2$	Dinitrodibromsalicylsäure 1318.	—	Verbindung aus o-Diazobenzoesäure und $SH_2$ 1327.
$C_7H_8O_2Br_2S$	Methansulfonsäurepentabromphenylester 1187.	$C_7H_6O_2N_2S_2$	Thionyl-m-toluylen-diamin 1105.
$C_7H_8O_2Cl_2S_2$	o-Disulfobenzoesäuretrichlorid 1285.	$C_7H_6O_2NCl$	Chlornitroanisöl 1174.
$C_7H_4OClJ$	o-Jodbenzoesäurechlorid 1271.	$C_7H_6O_2NJ$	Jodnitroanisöl 1174.
$C_7H_4O_2N_2S$	p-Nitrophenylsenföhl 1201.	$C_7H_6O_2N_2S$	Thionyl-o-nitro-p-toluidin 1103.
$C_7H_4O_2N_2S$	Phenylendiazosulfidcarbonsäure 1917.	—	Thionyl-m-nitro-p-toluidin 1103.
$C_7H_4O_2NCl$	p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd 1240.		

$C_7H_5O_3N_2S$	p-Diazotoluolsulfosäuren 1906. 1907. 1908.	$C_7H_5O_3N_2S_2$	s-Disulfobenzoësäure-triamid 1285.
$C_7H_5O_7N_2S$	Methansulfonsäure-o-p-dinitrophenylester 1197.	$C_7H_{10}O_3N_2S$	Methansulfonsäure-o-p-diamidophenylester 1197.
—	Dinitrotoluolsulfosäure 1791.	—	Diamidotoluolsulfosäure 1792.
$C_7H_7ONBr_2$	Dibrompseudolutidostyryl 725.	$C_7H_{14}O_3NBr$	Bromnitroheptan 640.
$C_7H_7ONS$	Thionyl-m-toluidin 1102.	$C_7H_{14}NClS$	Dipropylthiocarbaminchlorid 1119.
—	Thionyl-p-toluidin 1102.	— 7 V —	
$C_7H_7O_2NCl_2$	Methylchinonoximidchlorid 1503.	$C_7H_5O_2NClS$	Pseudosaccharinchlorid 1282.
$C_7H_7O_2NBr_2$	Methylchinonoximidbromid 1503.	$C_7H_5O_2NClS$	o-Cyanbenzolsulfochlorid 1281.
$C_7H_7O_2NS$	Thionyl- $\alpha$ -benzylhydroxylamin 1137.	$C_7H_5ONBrS$	Thionyl-m-brom-o-toluidin 1103.
—	o-Thionylanisidin 1104.	—	Thionyl-m-brom-p-toluidin 1103.
$C_7H_7O_2N_2Cl$	$\alpha$ , m-Nitro-p-chlor-o-toluidin 1293. 1294.	$C_7H_5O_3NClS$	Chlornitrotoluolsulfosäure 1900.
—	$\alpha$ , o-Nitro-p-chlor-o-toluidin 1293.	$C_7H_5ONCl_2P$	p-Toluidin-n-oxychlorphosphin 1109.
$C_7H_7O_2ClS$	p-Toluolsulfochlorid 1024.	C <sub>8</sub> -Gruppe.	
$C_7H_7O_2BrS$	p-Brombenzolsulfinsäuremethylester 1087.	$C_8H_8$	Styrol 1033. 1286. 1567.
$C_7H_7O_2BrS$	Methansulfonsäure-p-bromphenylester 1197.	—	Phenyläthylen (Styrol) 645.
$C_7H_7O_4NS$	m-Amidobenzaldehyd-p-sulfosäure 1240.	$C_8H_{10}$	o-Xylol 25. 1296.
$C_7H_7O_5NS$	p-Nitrotoluolsulfosäure 1083.	—	m-Xylol 25. 1024. 1074. 1306. 1345.
—	Methansulfonsäure-p-nitrophenylester 1197.	—	p-Xylol 25. 1024. 1074.
$C_7H_7N_2ClS$	Methylphenylendiazosulfinchlorid 1914.	—	Aethylbenzol 25. 1023. 1025.
$C_7H_7N_2JS$	Methylphenylendiazosulfinjodid 1913. 1914.	$C_8H_{14}$	Kohlenwasserstoff aus d. Pinakon des Methyläthylketons 656.
$C_7H_8ONBr$	Brompseudolutidostyryl 725.	—	Tetrahydroxylol 765.
$C_7H_8ON_2Cl$	m-Chlorphenylsemicarbazid 1951.	—	Octonaphtylen 1019.
—	p-Chlorphenylsemicarbazid 1951.	$C_8H_{16}$	Diisobutylene 1029.
$C_7H_8O_4N_2S$	Diazotoluolsulfate 1905. 1906.	—	Kohlenwasserstoff aus Santonsäure 1371.
$C_7H_8O_5N_2S$	Nitroamidotoluolsulfosäure 1791.	$C_8H_{18}$	Oktan 25. 640.
$C_7H_8ONBr_2$	Dihydrobenzaloximidbromid 1413.	— 8 II —	
$C_7H_8O_2NS_2$	Methylmerkaptothiazolcarbonsäureäthylester 1725.	$C_8H_8N_2$	1-Phenyl-1, 2, 4-triazol 1730.
$C_7H_8O_2NS$	Methansulfonsäure-p-amidophenylester 1197.	$C_8H_4O_2$	Phtalsäureanhydrid 766. 1154. 1352. 1383. 1518.
		$C_8H_8O$	Cumaron 1140. 1337. 1338.
		$C_8H_8O_2$	Phtalid 1354. 1946.
		$(C_8H_8O_2)_x$	m-Homopolysalicylid 1322.
		$C_8H_8O_3$	Piperonal 889. 1095. 1486.
		—	Phtalaldehydsäure 1939. 1940.
		$C_8H_8O_4$	Phtalsäure 747. 947. 1016. 1261. 1383.
		—	Isophtalsäure 1345.



$C_6H_4O_4$	o-Oxyphenylglyoxylsäure 1026.	$C_6H_5O_2$	Salicylmethyläthersäure 1315.
—	Anhydroglycogallol 1459.	$C_6H_5O_4$	Dehydracetsäure 782. 1223.
—	Piperonylsäure 1582.	—	Isodehydracetsäure 772. 773. 779.
$C_6H_6O_3$	o-Oxyphthalsäure 1341.	—	Dihydrophthalsäuren 1016. 1346. 1347.
—	m-Oxyphthalsäure 1341.	—	Homogentisinsäure 1350. 1351.
—	$\beta$ -Oxyphthalsäure 1145.	—	Cotochinon 1581.
$C_6H_4O_5$	Dioxyphthalsäure 1408.	—	Dimethoxychinon 1503.
—	Butantetracarbonsäureanhydrid 797. 798.	—	Vanillinsäure 1312.
$C_6H_6N_2$	Phthalazin 1839.	—	Guajacolcarbonsäure 1350.
$C_6H_5Cl_4$	$\omega_4$ -Tetrachlor-o-xylol 1839.	—	Fisetol 1449.
$C_6H_5J_4$	Tetrajod-m-xylol 1057.	—	Cumalinsäureester 779.
$C_6H_6S$	Thionaphten 1677. 1678.	$C_6H_5O_3$	$\alpha$ $\beta'$ -Dimethylfurfuran- $\alpha'$ - $\beta$ -carbonsäure 773.
$C_6H_7N$	p-Tolunitril 1291.	—	Gallussäuremethyläther. Salze 1396.
—	Indol 1735. 1736. 1990.	—	Iridinsäure 1441.
—	Benzylcyanid 957.	$C_6H_5O_5$	Succinylbernsteinsäure 1017.
$C_6H_7N_3$	1-Phenyl-1, 2, 4-triazol 1955.	$C_6H_5O_6$	Tetramethylentetracarbonsäure 795.
$C_6H_5O$	Acetophenon 822. 824. 1177. 1404. 1443. 1444. 1488. 1495. 1778.	$C_6H_6N_2$	n-Methylindazol 1697.
—	o-Toluylaldehyd 1302.	—	p-Methylindazol 1697.
—	m-Toluylaldehyd 1301.	—	o-Amido-p-tolunitril 1298. 1919.
—	p-Toluylaldehyd 1302.	—	Methylbenzimidazole 1703. 1709. 1712.
—	Phenyläthylaldehyd 1352.	$C_6H_5N_4$	Diamidochinazolin 1846.
—	m-Oxystyrol 1139.	—	Dicyanphenylhydrazin 1726. 1730. 1731.
$C_6H_5O_2$	p-Methylenmonohydrobenzoesäure 1636. 1637.	$C_6H_5N_5$	Benzaltetrazylhydrazin 1734.
—	Methylenmonohydrobenzoesäure 1258.	$C_6H_5Cl_2$	$\alpha$ - $\omega$ -Dichloräthylbenzol 1047.
—	m-p-Dioxystyrol 2026.	$C_6H_5Br_2$	m-Xylylenbromid 1357.
—	Anisaldehyd 1095. 1103. 1104. 1105.	—	$\alpha$ - $\omega$ -Dibromäthylbenzol 1047.
—	p-Methylbenzoesäure 1487. 1578.	—	Dibrom-o-xylol 1091.
—	o-Toluylsäure 765. 1296. 1944.	$C_6H_5J_2$	Dijod-m-xylol 1056.
—	p-Toluylsäure 1637.	$C_6H_5N$	Dihydroisindol 1837. 1839.
—	Phenyllessigsäure 1286. 1351. 1362. 1943.	—	o-Amidostyrol 1139.
—	Methyl-m-Oxybenzaldehyd 1432. 1433.	—	m-Amidostyrol 1139.
—	Benzoësäure-Methylester 1286.	—	p-Amidostyrol 1139.
—	Säure aus R-Ecgoninäthylesterjodmethylat 1644.	$C_6H_5N_3$	$\beta$ -Phenmethyldihydrotriazin 1855.
$C_6H_5O_3$	Anissäure 1312.	$C_6H_5Cl$	Chlor-o-xylol 1296.
—	Vanillin 889. 1095. 1259. 1350. 1436. 1567. 1568. 1569. 1570. 2241.	—	Chlor-m-xylol 1024.
—	o-Kresotinsäure 1253. 1312. 1329.	—	Chlor-p-xylol 1024.
—	m-Kresotinsäure 1312. 1329.	—	$\alpha$ -Chloräthylbenzol 1033. 1047.
—	p-Kresotinsäure 1329.	—	$\omega$ -Chloräthylbenzol 1047.
—	o-Homosalicylsäure 1322. 1330.	—	p-Chloräthylbenzol 1025.
—	m-Homosalicylsäure 1322.	$C_6H_5Br$	$\alpha$ -Bromäthylbenzol 1033.
—	p-Homosalicylsäure 1322. 1329.	$C_6H_5J$	Jod-m-xylol 1056.
—	Acetopyrocatechin 1447.	—	1, 3, 4-Jod-m-xylol 1060.
		$C_6H_{10}O$	o-Xylenol 1177.
		—	s-Xylenol 1167.
		—	a-m-Xylenol 1187.
		$C_6H_{10}O$	Spaltungsproduct des Pseudopelletierins 1812. 1813.

$C_8H_{10}O_2$	Homobrenzcatechinmethyl-äther 1212.	$C_8H_{12}O_5$	Isopropylglutarsäureanhydrid 1377.
—	Methylguajacol 1169.	$C_8H_{12}O_4$	$\alpha$ -Oxybuttersäuredianhydrid 722.
—	Xylocatechin 1188.	—	$\beta$ -Acetoxyisocrotonsäureester 732.
—	Veratrol 1350.	—	Terpenylsäure 787. 1549.
—	m-Xylorcin 1463.	—	Hexahydrophthalsäuren 1016. 1349.
$C_8H_{10}O_3$	Dimethylpyrogallol 1177.	—	Hexahydroisophthalsäuren 1346.
—	Methylpyroschleimsäureäthylester 1670.	—	Diacetin aus Divinyldibromid 661.
—	3-Methyl- $A_2$ -Ketohexenyl-6-carbonsäure 735.	—	Tetramethylendicarbonsäuredimethylester 795.
—	3-Methyl- $A_2$ -Ketohexenyl-4-carbonsäure 735.	—	Acetylaceton-o-carbonsäureäther 1496.
$C_8H_{10}O_4$	Tetrahydrophthalsäuren 1016. 1348. 1349.	—	Diacetessigester 1496.
—	Acetylendicarbonsäureester 752. 1693.	—	Lactonsäure aus Isopropylitaconsäure 697.
—	Cotohydrochinon 1581.	—	$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -oxyisocrotonsäureester 733.
—	Monomethyliretol 1575.	—	Isopropylitaconsäure 696.
—	Dimethoxyhydrochinon 1228. 1406.	$C_8H_{12}O_5$	Oxallessigester 732. 733. 734. 1403. 1693. 1698.
$C_8H_{10}O_5$	Oxymethylenglutaconsäuredimethylester 779.	—	Aethoxymaleinsäureester 752.
$C_8H_{10}O_6$	Butantetracarbonsäure 797.	—	$\beta$ -Carbäthoxyacrylsäureester 732.
$C_8H_{10}N_2$	Tetrahydrophthalazin 1840.	—	Körper aus Weinsäureester 792.
—	Tetrahydrochinazolin 1852.	$C_8H_{12}O_6$	Monooacetylschleimsäure 802.
—	Aldehydphenylhydrazon 1699.	$C_8H_{12}N_2$	Aethyl-o-phenylendiamin 1159.
$C_8H_{10}Br_2$	Octobromoctan 626.	—	1, 3, 4-Methyltoluylendiamin 1149. 1150.
$C_8H_{11}N$	Dimethylanilin 1093. 1099. 1240. 1241. 1250. 1251. 1254. 1744. 1819. 1969.	—	Methyltoluylendiamin 1893.
—	Aethylanilin 815. 1099. 1973.	—	o-Xylendiamin 1839.
—	m-Xylidin 1187.	—	Tetramethylpyrazin 1873.
—	p-Xylidin 1137.	—	o-Amidobenzylmethylamin 1847.
—	$\omega$ -Phenyläthylamin 1830.	—	p-Amidodimethylanilin 1267. 1938.
—	Methylbenzylamin 1423.	—	o-Amido- $\alpha$ -phenyläthylamin 1867.
—	Methyl-o-toluidin 1238.	—	2, 5-Dimethyl-3-äthylpyrazin 1872.
—	B- $\Delta^1$ , 3-Tropidin 1638. 1639.	$C_8H_{12}N$	Tropidin 1806. 1813.
$C_8H_{12}O$	3, 5-Dimethyl- $A_2$ -Keto-R-hexen 1187.	$C_8H_{12}Br$	Körper aus Camphersäure 761. 768.
—	Granatal 1813.	$O_8H_{14}O$	Keton aus Cineolsäure 1545.
—	Keton aus Dihydrocollidindicarbonsäureäther und HCl 1439. 1440.	—	Methylheptenon 1529.
$C_8H_{12}O_2$	Furfuryl-n-propyläther 1665.	—	Körper aus Santonsäure 1371.
—	Tetrahydro-p-toluylsäure I 1258.	—	Azelainketon 832.
—	Tetrahydro-p-toluylsäure II 1258.	—	Dimethylketo-hexamethylen 833.
$C_8H_{12}O_3$	$\alpha$ - $\beta$ -Triacetyläthan 1681.	$C_8H_{14}O_5$	Aethoxycrotonsäureester 731.
—	Tetramethylbernsteinsäureanhydrid 745.	—	Aethylacetessigsäureäthylester 943.
—	Triketon aus Acetylaceton 835.		
—	Diallyloxalsäure 726.		
—	Aethoxymethylenacetylaceton 730.		

$C_8H_{14}O_2$	Brenztraubensäureamylester 729.	$C_8H_{18}O$	Diisobutyläther 673.
$C_8H_{14}O_4$	Bernsteinsäureester 760. 957.	—	Octylalkohol 714.
—	Isobernsteinsäureester 1750.	$C_8H_{18}O_2$	Dipropyläthylenäther 665.
—	Korksäure 832.	—	Methyläthylpinakone 658.
—	Para - s - diäthylbernsteinsäure 744.	$C_8H_{18}N_2$	$\alpha$ -Tetramethylpiperazin 1873.
—	Methylisobutylmalonsäure. Salze 691.	—	$\beta$ -Tetramethylpiperazin 1873.
—	$\beta$ -Isopropylglutarsäure 787.	—	$\gamma$ -Tetramethylpiperazin 1873.
—	Aethylisopropylmalonsäure. Salze 691.	—	2, 5-Dimethyl-3-äthylpiperazin 1873.
—	Tetramethylbernsteinsäure 744.	$C_8H_{18}N$	Octylamin 640.
—	Methylmalonsäureester 751.	—	Diisobutylamin 88.
—	Brenzweinsäureäthylmethyl-ester 755. 756.	$C_8H_{20}O_2$	Dicarbintetracarbonsäureester 751.
$C_8H_{14}O_5$	Säure aus Azeläinketon 832.	$C_8H_{20}Pb$	Tetraäthylblei 1015.
—	Diglycolsäurediäthylester 807.	— 8 III —	
$C_8H_{14}O_6$	Tetraoxyoctolacton 726. — Salze 728.	$C_8H_2O_4Cl_4$	Tetrachlorphtalsäure 1457.
$C_8H_{14}N_2$	Octohydronaphtyridin 1825.	$C_8H_2O_5N_4$	Trinitroxanil 1120.
$C_8H_{14}Br$	Bromid des Kohlenwasserstoffs $C_8H_{14}$ 656.	$C_8H_2O_5Br$	$\alpha$ -Bromphtalsäureanhydrid 1037.
$C_8H_{18}N$	Hydrotropidin 1813.	$C_8H_2Cl_2S_2$	Trichlordithiänyl 1678.
—	Norgranatanin 1813.	$C_8H_4O_4Cl_2$	Phtalychlorid 1402. 1944. 1958.
—	$\nu$ -Methylvinylpyridin 1747. 1748.	$C_8H_4O_7N_4$	Alloxantin 965. 966. 977. 984. 985.
$C_8H_{18}Cl$	Chloroctonaphten 1018.	$C_8H_4O_8N_2$	o-Dinitroterephthalsäure 1355.
$C_8H_{16}O$	Octonaphtylalkohol 1019.	—	m-Dinitroterephthalsäure 1356.
—	Methylheptenol 1529.	—	p-Dinitroterephthalsäure 1356.
—	Alkohol aus dem Keton $C_8H_{14}O$ 1545.	—	Pyrazintetracarbonsäure 1874.
—	Oxyd aus dem Alkohol $C_8H_{16}O$ 1545.	$C_8H_4N_4Cl_2$	Dichlorchinazolin 1846.
—	Körper aus dem Pinakon des Methyläthylketons 656.	$C_8H_4Cl_2S_2$	Dichlordithiänyl 1678.
—	Methylhexylketon 640.	$C_8H_5ON$	m-Cyanbenzaldehyd 1241.
—	Pinakolin aus Methyläthylketon 656.	$C_8H_5O_2N$	Isatin 129. 1362. 1363. 1696.
$C_8H_{16}O_2$	Caprylsäure 680. 716.	—	o-Cyanbenzoësäure 982. 1272.
—	Propionsäureamyläther (tert.) 622.	—	Phtalimid 1272.
—	Propionat des Tertiärbutylcarbinols 651.	—	Benzaldoxin-o-carbonsäureanhydrid 1272.
—	Propylvalerat 44. 45.	$C_8H_5O_2N$	Isatosäure 1279.
—	Essigsäurehexyläther (tert.) 622.	$C_8H_5O_2Cl$	p-Chlorphtalsäure 1292.
$C_8H_{16}O_3$	Aethylchinovosid (Chinovit) 863. 865.	$C_8H_5O_2Br$	$\alpha$ -Bromphtalsäure 1037.
—	Aethylrhamnosid 864.	$C_8H_5O_2J$	Jodterephthalsäure 1354.
$C_8H_{16}O_4$	Aethylglucosid (Diglucose) 863.	$C_8H_5O_2J$	Jodosoterephthalsäure 1354. 1355.
$C_8H_{17}N$	Coniin 89. 1754.	$C_8H_5O_3N$	Nitroterephthalsäure 196.
—	Isoconiin 1752. 1753. 1754.	—	Nitrosophtalsäure 196.
$C_8H_{17}Br$	Octylbromid 626.	$C_8H_5O_4N_3$	Purpursäure 965.
$C_8H_{18}O$	Butyläther 665.	$C_8H_5O_4N_3$	Trinitrophenyloxamid 1120.
		$C_8H_5NCl_2$	a, o - p - Dichlor - o - tolunitril 1293.

$C_8H_5N_2Cl$	4-Chlorphtalazin 1836. 1837.	$C_8H_7O_2Cl$	Chloressigsaurer Phenyl- ester 1459.
$C_8H_5ClS_2$	Monochlordithiänyl 1679.	$C_8H_7O_2J$	o-Jod-p-toluylsäure 1298.
$C_8H_5ON_2$	Phtalazon 1836. 1940.	$C_8H_7O_2J$	m-Jod-p-toluylsäure 1297. 1298.
—	Phen- $\alpha$ -oxymiazin 1868.	—	o-Jodbenzoësäuremethyl- ester 1271.
—	Diazoacetophenon 1446. 1918.	$C_8H_7O_2N$	Acetylchinonoxim 1504.
$C_8H_5O_2N_2$	Oximanhydrid d. $\alpha$ -Aceto- pyridin- $\beta$ -carbonsäure 1804.	—	$\alpha$ -Acetopyridin- $\beta$ -carbon- säure 1804. 1805.
—	o-Nitro-p-tolunitril 1298.	—	Phtalaminsäure 982.
—	m-Benzimidazolcarbon- säure 1709.	—	Formylamidobenzoësäure 1868.
—	Indazolcarbonsäure 1696. 1697.	$C_8H_7O_2Cl$	Chloracetopyrocatechin 1447. 1448.
$C_8H_5O_2Cl_2$	$\alpha$ , o-p-Dichlor-o-toluylsäure 1293.	—	Chloracetobrenzcatechin 1212. 1448.
$C_8H_5O_2Cl$	Trichloracetyl-trichlor- methylcrotonsäureme- thylester 843.	$C_8H_7O_2Cl_2$	Dichloracetyltrichlorme- thylcrotonsäuremethyl- ester 841.
$C_8H_5O_4Cl_2$	Dimethoxydichlorchinon 1506.	$C_8H_7O_2Br$	Bromacetopyrocatechin 1447.
$C_8H_5O_3N_2$	o-Nitrophenylglyoxim- säureoxim 1716.	$C_8H_7O_2J$	o-Jodoso-p-toluylsäure 1298.
$C_8H_5O_3Br_2$	Dibromgallussäuremethyl- ester. Salze 1396.	$C_8H_7O_2N$	m-Nitro-p-toluylsäure 196. 1297.
$C_8H_5O_3N_2$	Dinitro-p-toluylsäuren 1356.	$C_8H_7O_2Cl$	Chlorgallacetophenon 1447. 1448.
$C_8H_5O_4N_2$	Hydriilsäure 965. 966. 967. — Salze 985.	—	Gallochloracetophenon 1459.
$C_8H_5NCl$	p-Chlor-o-tolunitril 1292.	$C_8H_7O_2Br$	Bromdehydracetsäure 783.
$C_8H_5N_2S_2$	Dithiochinazolin 1846.	—	Bromisodehydracetsäure 772.
$C_8H_7ON$	Indoxyl 1330.	—	Gallobromacetophenon 1459.
$C_8H_7ON_2$	1-Phenyl-3-oxy-1, 2, 4-tria- zol 1729. 1730.	$C_8H_7O_7N_2$	Oxydinitrophenylcarb- aminsäuremethylester 1185.
—	1-Phenyl-5-oxy-1, 2, 4-tria- zol 1730.	$C_8H_7O_9N_2$	Trinitrophenylglucin-Di- methyläther 1082.
—	Phenylxytriazol 1955.	$C_8H_7NS$	p-Tolylsenfö 1261.
$C_8H_7OBr$	Phenacylbromid 1446. 1884. 1891.	$C_8H_7N_2S_2$	Thiuret 1117.
—	Bromacetophenon 1725. 1726.	$C_8H_5ON_2$	Nitrosodihydroisindol 1837.
$C_8H_7OBr_2$	Sym. Tribromphenoläthyl- äther 1175.	—	Ketotetrahydrochinazolin 1852.
$C_8H_7OCl$	o-Chloracetophenon 1721.	—	$\beta$ -Cyan- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethyl- $\alpha$ -pyridon 1746.
—	o-Toluylchlorid 1289.	$C_8H_5ON_4$	Acetylamidoazimidobenzol 1923.
—	Chloracetophenon 1212. 1213.	$(C_8H_5OS)_2$	Polym. Thiomethyl- m-oxybenzaldehyd 1432. 1435.
—	o-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol 1140. 1338.	$C_8H_5O_2N_2$	Amidoterephtalsäure 1355.
$C_8H_7O_2N$	Dioxindol 129.	—	Körper aus Tetrahydro- phtalazin 1840.
—	Nitrostyrol 1139.	—	Phenyluracil (Phenyl- dioxymiazin) 1841. 1842.
$C_8H_7O_2Cl$	m-Chlor-o-toluylsäure 1296.		
—	a, m-Chlor-o-toluylsäure 1296.		
—	p-Chlor-o-toluylsäure 1291. 1292. 1296.		

$C_8H_5O_2N_2$	Phthalamid 814.	$C_8H_5O_2N$	Körper aus Dehydracet- säure und Ammoniak 1223.
$C_8H_5O_2Br_2$	p-Methylendiohydrobenzoë- säuredibromid 1637.	$C_8H_5O_2N_2$	Acetyl-p-nitrophenylhy- drazin 1722.
$C_8H_5O_2N_2$	o-Nitrobenzsynaldoxim- N-Methyläther 1417.	$C_8H_5N_2S_2$	Phenylthiobiuret 974.
—	o-Nitrobenzsynaldoxim- O-Methyläther 1417.	—	Phenyldithiobiuret 1114. 1115. 1116.
—	o-Nitrobenzantialdoxim- O-Methyläther 1417.	$C_8H_{10}ON_2$	Nitrosodimethylanilin 1099. 1158. 1197. 1819.
—	Methylnitroso-o-amido- benzoësäure 1280.	—	p-Nitrosodimethylanilin 1938.
—	$\alpha$ -Pyridinursäure 1747.	—	Acetylphenylhydrazin 1724. 1944. 1958.
$C_8H_5O_2N_2$	Dinitro-p-xylole 1356.	—	$\beta$ -Acetylphenylhydrazin 1955.
$C_8H_5O_4Cl_2$	Hydrochinonchloroessig- ester 1447.	—	Benzylharnstoff 1088.
$C_8H_5O_2S$	Methansulfonsäure-p-carb- oxyphenylester 1197.	—	o-Amidoacetophenonoxim 1867.
$C_8H_5O_2N_2$	Murexid 967. 986.	$C_8H_{10}O_2N_2$	m-Nitro-p-methyltoluidin 1149.
$C_8H_5O_2S$	p-Methoxy-o-sulfobenzoë- säure 1908.	—	Hydroxymethylphenyl- harnstoff 917.
—	Sulfoanissäure 1908.	—	Diamidotoluylsäure + $H_2O$ 1793.
$C_8H_5NCl$	o-Amido- $\omega$ -chlorstyrol 1139. 1338.	—	Dipropionylidicyanid 1010. 1011.
—	o-Amidochlorstyrol 1677.	$C_8H_{10}O_2N_4$	Caffein 967. 987. — Salze 988. 989. 990. 992. — 2247. 2248. 2249.
$C_8H_5N_2S$	Xylylendiazosulfid 1914.	—	Dicyanacetyläthylendia- min 976.
—	Thiotetrahydrochinazolin 1852.	—	Thein 988.
$C_8H_5ON$	o-Amidoacetophenon 1805. 1868. 1869.	$C_8H_{10}O_2Br_2$	p-Toluylsäuredihydrobro- mid 1637.
—	p-Amidoacetophenon 1626.	$C_8H_{10}O_2S$	Aethylbenzolsulfon 1025. 1088.
—	Acetanilid 1100. 1110.	—	Benzolsulfonsäureäthyl- ester 1085. 1086.
—	Esoamidoacetophenon 1446. 1918.	—	p-Toluolsulfonsäuremethyl- ester 1087.
—	Phenylacetaldoxim 1830.	$C_8H_{10}O_2N_2$	$\beta$ -Aethoxalylimidobutyro- nitril 957.
—	Methylenamidokresole 1183.	$C_8H_{10}O_2S$	Methansulfonsäure-p-kre- sylester 1197.
—	Formyltoluid 1110.	—	Aethansulfonsäurephenyl- ester 1197.
$C_8H_5OBr$	Brom-m-xylenol 1189.	—	o-Xylolsulfonsäure. Salze 1091.
$C_8H_5O_2N$	Acetyl-m-amidophenol 1178.	—	p-Toluolsulfonsäureme- thylester 1087.
—	Acetyl-p-amidophenol 1320.	—	Phenylsulfonäthylalkohol 1198.
—	Phenylamidoessigsäure 1351.	—	Benzolsulfonsäureäthylester 674.
—	o-Amido-p-toluylsäure 1298.	$C_8H_{10}O_4N_2$	Acetylderivat des Cyan- brenztraubensäureester- oxims 956.
—	Methyl-o-amidobenzoë- säure 1280.		
—	Anisantaldoxim 607.		
—	Aethylchinonoxim 1504.		
—	Diacetylpyrrol 1683.		
—	m-Homoanthranilsäure 1778. 1919.		
$C_8H_5O_2N_2$	Propionylguanin 1983.		
$C_8H_5O_2N_2$	Oxaminsäurephenylhydra- zid 1945.		
$C_8H_5O_2N$	Amidokresotinsäure 196.		
—	Nitro-m-xylenol 1188.		

$C_8H_{10}O_4Br_2$	Dibrommaleinsäureester 753.	$C_8H_{13}O_4N$	Nor-R-Ecgonin 1643. 1645.
$C_8H_{10}O_4J_2$	Dijodfumarsäurediäthyl- ester 700.	$C_8H_{13}O_4Br$	Brommethylmalonsäure- ester 751.
$C_8H_{10}O_4S$	Xylenolsulfosäure 1188.	$C_8H_{14}NJ$	Tropinjodid 1813.
—	p-Methoxy-o-toluolsulfon- säure 1907. 1908.	$C_8H_{14}N_4S_2$	Hydrazindicarbonthio- allylamid 1735.
—	p-Methoxy-m-toluolsulfon- säure 1907.	$C_8H_{15}ON$	Tropin 1605. 1606. 1607. 1748. 1813.
$C_8H_{11}ON$	Phenetidin 1181. 1182. 1183. 1239. 1925.	—	$\alpha$ -Tropin 1748.
—	p-Phenetidin 1862.	—	Pseudotropin 1607. 1755.
—	$\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylpyr- rol 835.	—	Base aus Hydrotropin 1748.
—	$\alpha$ $\beta$ -Dimethylacetylpyrrol 1679. 1683.	—	Hygrin 1647.
—	Dimethylacetylpyrrol 1681.	$C_8H_{15}O_2N$	n-Methyltetrahydro- $\alpha$ -Ox- äthylpyridin 1755.
—	p-Amidophenetol 1383.	$C_8H_{16}ON_2$	Dihydroxytropidin 1606. Bellatropin 1605.
$C_8H_{11}ON_2$	p-Amidoacetylphenylhy- drazin 1723.	—	Hygrinnoxim 1647.
—	Anilidoessigsäurehydrazin 1937.	—	$\alpha$ -Amidoxylcaprylsäure- nitril 942.
$C_8H_{11}O_2N$	$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylisoxazol- $\beta$ -carbonsäureester 1496.	$C_8H_{16}O_2N_2$	$\alpha$ -Dinitrosotetramethyl- piperazin 1873.
$C_8H_{11}O_4N$	Aminomethylenglutacon- säuremethylester 779.	—	$\beta$ -Dinitrosotetramethyl- piperazin 1873.
$C_8H_{11}O_4Cl$	Chlorfumarsäureester 733.	—	$\gamma$ -Dinitrosotetramethyl- piperazin 1873.
$C_8H_{11}O_5N_2$	Pyrazolintricarbonsäure- dimethylestermonamid 1687.	—	$\alpha$ -Isonitrosocaprylsäure- amid 942.
$C_8H_{11}O_6Cl_2$	Parachloralose 866.	$C_8H_{16}O_2N_4$	Dinitrosodimethyläthyl- piperazin 1873.
—	Chloralose 865. 866.	$C_8H_{16}O_4N_2$	Mesodiamidobernstein- säureäthylester 948.
$C_8H_{12}ON_2$	Acetyldipropionitril 1009.	$C_8H_{17}ON$	Hydrotropin 1747. 1748.
—	p-Aethoxyphenylhydrazin 1701. 1965.	—	$\nu$ -Methyl- $\alpha$ -pipecolyalkin 1748.
—	Cyanacetylpipeidin 976.	$C_8H_{17}O_2N$	Dipropylamidoessigsäure. Salze 933.
$C_8H_{12}O_2N_2$	Diäthylxyazoxazincar- bonsäure 741.	—	Sec. Nitrooctan 640.
$C_8H_{12}O_4Br_2$	Dibromdiacetone 661. 662.	$C_8H_{17}O_2N$	$\alpha$ -Amidoxylcaprylsäure 942.
$C_8H_{12}O_6N_2$	Diacetylderivat der rac. Diamidobernsteinsäure 949.	$C_8H_{18}ON_2$	Tert. Heptylharnstoff 970.
—	Diacetylmesodiamidobern- steinsäure 948.	$C_8H_{18}O_2N_2$	Di- $\gamma$ -amidopropylessig- säure 1824. 1825.
$C_8H_{12}NBr$	B- $\Delta^1, \delta$ -Bromtropidin 1638.	$C_8H_{18}NBr$	Valeryltrimethylammo- niumbromid 920. — Salze 921.
$C_8H_{12}N_4S$	Triazolbase aus Hydrazin- dicarbonthioallylamid 1735.	$C_8H_{18}N_2Br_2$	Teträthyläthylendiam- moniumbromid 924.
$C_8H_{12}ON$	Amid der Tetrahydro- p-toluylsäure I 1258.	$C_8H_{18}N_2S$	Aethylisoamylthioharn- stoff 974.
—	Amid der Tetrahydro- p-toluylsäure II 1259.	$C_8H_{22}N_2Br_2$	Hexamethyläthylendia- minbromür 920. — Salze 921.
—	Oxim des Ketons $C_8H_{12}O$ 1440.	$C_8ClBr_3S_2$	Chlorpentabromdithienyl 1679.
$C_8H_{12}O_2N$	Oscin 1608.	$C_8Cl_2Br_3S_2$	Dichlortetrabromthienyl 1678.
$C_8H_{12}O_2Br_2$	Bromderivat des Methyl- heptenon 1529.	$C_8Cl_2Br_3S_2$	Trichlortribromthienyl 1678.
$C_8H_{12}O_2N$	Nor-L-Ecgonin 1642.		

— 8 IV —			
$C_8H_4ON_2S$	Cyancarbamidothiophe- nol 1917.	$C_8H_5O_2J_2S$	Dijodxylolsulfosäure 1057.
$C_8H_4O_4ClBr$	Chlorbromterephthalsäure 1052.	$C_8H_5ONS$	Asym. m-Thionylxylin 1103.
$C_8H_5O_2N_2Cl$	a, o-Nitro-p-chlor-o-tolu- nitril 1294.	—	$\alpha$ -Thionyl-o-xylin 1103.
—	$\alpha$ , m-Nitro-p-chlor-o-tolu- nitril 1294.	—	Thionyl-p-xylin 1103.
$C_8H_4O_4Cl_2J$	Terephthalsäurejodid- chlorid 1354.	—	Thionyl- $\alpha$ -phenyläthyl- amin 1107.
$C_8H_5O_2N_2Br_2$	Tribromdinitrophenetol 1081.	—	Thionyl- $\beta$ -phenyläthyl- amin 1107.
$C_8H_5O_2N_2Cl$	m-a-m-Dinitro-o-chlor- p-toluylsäure 1297.	$C_8H_5ON_2Br$	Thionyltolubenzylamin 1107.
—	m-a, m-Dinitro-p-chlor- o-toluylsäure 1295.	$C_8H_5ON_2Br$	Acetyl-p-bromphenyl- hydrazin 1952.
$C_8H_5O_2NCl$	o-Nitro- $\omega$ -chlorstyrol 1337.	$C_8H_5O_2NS$	p-Thionylphenethylin 1104.
—	Chlorisonitrosoaceto- phenon 1445.	$C_8H_5O_2ClS$	o-Xylolsulfochlorid 1091.
$C_8H_4O_2N_4Cl$	m-Chlorphenylurazol 1951.	—	m-Xylolsulfochlorid 1024.
$C_8H_5O_2ClBr$	Chlorbrom-p-toluylsäure 1052.	—	p-Xylolsulfochlorid 1024.
$C_8H_5O_2NCl$	m-Nitro-p-chlor-o-toluyl- säure 1294.	—	p-Aethylbenzolsulfo- chlorid 1025.
—	a, o-Nitro-p-chlor-o-to- luylsäure 1294.	$C_8H_5O_2ClS$	(3)-Chlor-o-xylyl-(6)-sul- fosäure 1296.
—	a, m-Nitro-p-chlor-o-to- luylsäure 1294.	—	(4)-Chlor-o-xylyl-(5)-sul- fosäure 1296.
—	a, m-Nitro-o-chlor-p-to- luylsäure 1297.	—	p-Methoxy-o-toluolsul- fonchlorid 1908.
$C_8H_4O_4NBr_2$	Tribromnitroresorcin- Dimethyläther 1081.	—	p-Methoxy-m-toluolsul- fonchlorid 1907.
$C_8H_4O_4NJ$	Nitro-m-jod-p-toluyl- säure 1297.	$C_8H_5O_2JS$	Jodxylolsulfosäure. Salze 1056.
$C_8H_5O_3NJ$	Nitrojodosotoluylsäure 1297.	$C_8H_5O_4NS$	o-Sulfaminbenzoësäure- Methyläther 1281.
$C_8H_7O_2Cl_2J$	Jodidechlorid der m-Jod- p-toluylsäure 1297.	$C_8H_5O_4NS$	1284.
$C_8H_7O_2NS$	Pseudosaccharin-Me- thyläther 1288.	$C_8H_5O_4NS$	p-Methoxy-m-sulfon- amidbenzoësäure 1907.
$C_8H_7O_2NS$	Thionyl-m-amidobenzoë- säuremethylester 1104.	$C_8H_5N_2ClS$	Methyltoluylendiazo- sulfänchlorid 1914.
$C_8H_7O_4NS$	p-Methoxy-benzoësulf- amid 1908.	—	Aethylphenylendiazosul- finchlorid 1914.
$C_8H_5ONCl$	Phenyläthylennitroso- chlorid 645.	$C_8H_2N_2JS$	Methyltoluylendiazo- sulfänjodid 1914.
—	p-Chlor-o-toluylsäure- amid 1292.	—	Aethylphenylendiazo- sulfänjodid 1914.
$C_8H_5ONBr$	p-Bromacetanilid 1100.	$C_8H_{10}O_2N_2S$	Aethenylamidoximben- zolsulfosäureäther 1088.
$C_8H_5ON_2Br_2$	Acetyldibromphenyl- hydrazin 1952.	—	Sulfo-p-tolenylamin- säure 1291.
$C_8H_5O_2Br_2S$	Dibrom-o-xylolsulfo- säure 1091.	$C_8H_{11}ON_2S$	Nitrosoderivat der Tri- azobase $C_8H_{11}N_4S$ 1735.
		$C_8H_{11}O_2NS$	o-Xylolsulfamid 1091.
		—	m-Xylolsulfamid 1024.
		—	p-Xylolsulfamid 1024.
		—	$\alpha$ -Phenyläthylthion- aminsäure 1108.

$C_8H_{11}O_2NS$	$\beta$ -Phenyläthylthionaminsäure 1107.
$C_8H_{11}O_2NS$	p-Methoxy-o-toluolsulfamid 1908.
—	p-Methoxy-m-toluolsulfonamid 1907.
$C_8H_{10}O_2NBr$	Bromnitrooctan 640.
$C_8H_{10}O_2NCl$	$\alpha$ -Trimethylaminvaleriansäurechlorür 943.
—	— Salze 944.
$C_8H_{10}O_2NJ$	$\alpha$ -Trimethylaminvaleriansäurejodür
—	+ 2 $H_2O$ . K-Salz 943. 944.
$C_8H_{22}O_2N_2S$	i-Butylthionaminsäures Isobutylamin 912.
—	— 8 V —
$C_8H_7O_2ClJ_2S$	Dijodxylsulfoclorid 1057.
$C_8H_8ONFIS$	Thionylfluor-m-xylidin 1103.
$C_8H_8O_2ClJ_2S$	Jodxylolsulfoclorid 1056.
$C_8H_8O_2NJ_2S$	Dijodxylolsulfamid 1057.
$C_8H_{10}O_2NJ_2S$	Jodxylolsulfamid 1056.

 $C_9$ -Gruppe.

$C_9H_8$	Inden 1035. 1036.
$C_9H_{10}$	Hydrinden 1034.
$C_9H_{12}$	pseudo-Cumol 25. 1025. 1074.
—	Mesitylen 25. 1025. 1030. 1031.
—	Propylbenzol 25. 1022. 1023. 1028.
—	i-Propylbenzol 25. 1025. 1028.
—	Kohlenwasserstoff aus Propylamidophenol 1539. 1540.
$C_9H_{14}$	Dihydropseudocumol 1544.
$C_9H_{16}$	Campholen 709. 1535.
—	Camphelen 923.
—	Geraniolen 1528. 1529. 1530.
—	Isogeraniolen 1530.
$C_9H_{18}$	Hexahydromesitylen 764.
—	Nononaphten 638.
$C_9Cl_8$	Octochlorinden 1458.

## — 9 II —

$C_9H_8O_4$	Benzaldehyddicarbonsäuredilacton 1360.
$C_9H_8O_5$	Diketohydrinden 1475.
—	$\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrinden 1477.
—	Cumarin 766.
—	Phenylpropioisäure 1684.
$C_9H_8O_4$	Aesculetin 1570.
$C_9H_8O_5$	Benzaldehyddicarbonsäure 1360.

$C_9H_8O_5$	o-Carboxyphenylglyoxylsäure 1343.
$C_9H_8O_6$	Hemimellithsäure 1340. 1360.
—	Hydrastsäure 1408.
$C_9H_8N_2$	p-Cyanbenzylecyanid 1356. 1357.
$C_9H_7N$	Chinolin 88. 1049. 1714. 1744. 1764. 1780. 1781.
—	Isochinolin 1825. 1830. 1831. 1832. 1833. 1835.
—	Cinnamennitril 1301.
$C_9H_7Br$	Monobrominden 1037.
$C_9H_8O$	Hydrindon 1044.
—	$\alpha$ -Hydrindon 1453.
—	$\beta$ -Hydrindon 1454.
—	Zimmtaldehyd 1103. 1303.
—	Phenylvinylketon 1452.
—	$\beta$ -Ketohydrinden 1026.
$C_9H_8O_2$	Zimmtsäure 1259. 1261. 1286. 1306. 1311. 1388. 1567. 1569. 1684. 1690.
—	Allozimmtsäure 1311.
—	Benzoylaldehyd 1690.
—	m-Styrylcarbonsäure 1139.
$C_9H_8O_3$	Acetophenon-o-carbonsäure 1837.
—	Benzoylessigsäure 1728.
—	p-Cumarsäure 1570.
—	Phenylbrenztraubensäure 1353.
—	Acetopiperon 1582.
$C_9H_8O_4$	1, 2, 6-Toluoldicarbonsäure 1360.
—	Homophtalsäure 1454.
—	Homoterephtalsäure 1356. 1357.
—	Phenyllessigorthocarbonsäure 1038.
—	Methylisophtalsäure 1450.
—	Dioxyzimmtsäure 2026.
$C_9H_8O_5$	Aldehydguajacolcarbonsäure 1350.
—	Aesculentinsäure 1570.
—	$\alpha$ -Oxyuvitinsäure 1399. 1935. 1936.
$C_9H_8O_6$	Dehydracetcarbonsäure 782.
—	— Salze 783.
$C_9H_8N_2$	o-Amidochinolin 1788.
—	m-Amidochinolin 1790.
—	B- $\alpha$ -Amidoisochinolin 1833. 1835.
—	1-Phenylpyrazol 1689. 1690.
—	3-Phenylpyrazol 1687.
—	4-Phenylpyrazol 1687.
—	Benzoacetodinitril 1009. 1010.
$C_9H_8Cl_2$	Hydrindendichlorid 1035.
$C_9H_8Br_2$	Hydrindendibromid 1035.
—	Dibromhydrinden 1037.



$C_6H_5N$	Hydrozimmtsäurenitril 1424.	$C_9H_{11}J$	Jodmesitylen 1054. 1056. 1060.
—	Methylisoindol 1838.	$C_9H_{11}Fl$	Fluorpseudocumol 1058.
—	Methylbenzylcyanid 1137.	$C_9H_{10}O$	Pseudo-Cumenol 1385.
—	Scatol 1990.	$C_9H_{12}O_2$	Homobrenzcatechindimethyl- äther 1212.
$C_6H_5N_3$	Phenylmethyltriazole 1726. 1727. 1730. 1731.	—	Homobrenzcatechinäthyläther 1212.
$C_6H_5Cl_3$	Trichlormesitylen 1025. 1056.	—	Aethylguajacol 1169.
$C_6H_5J_3$	Trijodmesitylen 1055.	—	Xylocatechinmethyläther 1188.
$C_6H_{10}O$	Aethanoyl-p-toluol 1487.	—	Säure aus Sulfocamphylsäure 810.
—	Körper aus $\gamma$ -Phenoxypropyl- isobornsteinsäureäthylester 1750.	$C_9H_{12}O_3$	Iridol 1574. Hydrocoton 1581.
—	Hydrozimmtaldehyd 1424.	—	Trimethylphloroglucin 1503.
—	Benzylmethylketon 1424.	—	Trimethylpyrogallol 1228. 1406.
—	$\alpha$ -Oxyhydrinden 1454.	$C_9H_{12}O_5$	Oxymethylenglutaconsäure- trinemylester 778. 779.
$C_6H_{10}O_2$	Hydrozimmtsäure 1286.	—	Oxymesitendicarbonmethyl- äthersäure 725.
—	Benzoësäureäthyläther 1286.	—	Ketopentamethylendicarbon- säuredimethylester 798.
—	Phenyllessigsäure-Methyläther 1286.	$C_9H_{12}N_2$	Phenylpyrazolidin 1691. p-Amidohydromethylketol 1776.
—	p-Aethylbenzoësäure 1487.	—	Acetonphenylhydrazon 1699.
—	Hydrindenglycol 1035.	—	Allylphenylhydrazin 1955. 1956.
—	Dimethylbenzoësäure 1487.	$C_9H_{12}N$	Aethyl-o-toluidin 1239.
—	m-Tolylessigsäure 1362.	—	Monoäthyl-p-toluidin 1131.
—	Phenylpropionsäure 1044. 1944.	—	$\beta$ -Phenylpropylamin 1137. — Salze 1138.
$C_6H_{10}O_3$	Oxy-m-xylolcarbonsäure 812.	—	Phenylpropylamin. Salze 913.
—	Aethylsalicylsäure 1315.	—	Parvolin 941.
—	Salicylsäureester 1314. 1315.	$C_9H_{14}O$	Phoron 652. 787. 827. 1030.
—	Tropasäure 1607.	—	Campherphoron 835.
$C_6H_{10}O_4$	$\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylfur- ancarbonsäure (Dehydro- diacetyllävulinsäure) 836.	$C_9H_{14}O_2$	Methyläther der Tetrahydro- p-toluylsäure I 1258.
—	Isodehydracetsäuremethyl- ester 725.	—	Methyläther der Tetrahydro- p-toluylsäure II 1259.
—	Veratrumsäure 1312. 1350.	—	Campholytische Säure 767.
—	Aethylresorcylsäure 1449.	—	Ungesättigte Säure 761. 767.
—	Hydrokaffeesäure 878.	—	Lauronolsäure 765.
$C_6H_{10}N_2$	Dimethylbenzimidazole 1150. 1703. 1707. 1708.	—	Isolauronolsäure 809. 810.
—	Phenmethyldihydromiazin 1867.	—	Säure aus Sulfocamphylsäure 811.
—	4-Phenylpyrazolin 1687.	$C_9H_{14}O_4$	Citraconsäureester 978.
$C_6H_{10}J_2$	Dijodmesitylen 1055.	—	Itaconsäureester 979.
$C_6H_{11}N$	$\alpha$ -Amidohydrinden 1453. 1454.	—	Mesaconsäureester 978.
—	$\beta$ -Amidohydrinden 1454.	—	$\beta$ -Carbäthoxyisocrotonsäure- ester 732.
—	Tetrahydrochinolin 1776.	—	Aethoxymethylenacetessig- ester 780.
—	Tetrahydroisochinolin 1825. 1826. 1829.	—	Säure aus Digitsäure 1573.
—	Styrylamin 1140. — Salze 1141.	—	Acetonylacetessigester 1691.
—	Dihydromethylketol 1775. 1776.	$C_9H_{14}O_5$	Acetondicarbonsäureester 739. 781.
—	1-Methyldihydroisindol 1838.		
$C_6H_{11}N_3$	$\beta$ -Phenäthyldihydrotriazin 1855.		
$C_6H_{11}Cl$	Chlorpropylbenzole 1028.		
—	p-Chlorisopropylbenzol 1025.		
—	Chlormesitylen 1025.		

$C_9H_{14}O_5$	Acetylmalonsäureester 1899.	$C_9H_{21}N$	Tripropylamin 933.
—	Succinyloameisensäureester 1892.	$C_9H_{22}N_2$	Tetraäthylmethyldiamin 915.
$C_9H_{14}O_6$	Camphoronsäure 763.	$C_9OCl_6$	Perchlorketoinde 845. 1455. 1456.
—	Isocamphoronsäure 710. 763.	$C_9OCl_8$	Octochlor- $\alpha$ -Ketohydrinden 1457.
$C_9H_{14}N_2$	Säure aus Terpentinöl 787.	$C_9O_2Cl_6$	Hexachlor- $\alpha$ -diketohydrinden 1457.
—	$\alpha$ -Amidobenzyläthylamin 1847.	—	— 9 III —
—	m-Amidodimethyl-o-toluidin 1109.	$C_9H_9O_2Cl_3$	Perchloroxyketoinde 845.
—	p-Aethyl-o-toluyldiamin 1151.	—	Pentachlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -ketoinde 1456. 1457.
—	$\alpha$ -Isopropylphenylhydrazin 1955.	$C_9H_9O_2Cl_7$	Perchlor-o-vinylbenzoesäure 1457.
$C_9H_{13}N$	Dihydrobenzyl dimethylamin 1606.	$C_9H_9O_2Cl_7$	Heptachloracetophenoncarbonsäure 1457.
—	Granatenin 1813.	$C_9H_2O_2Cl_6$	Hexachloracetophenoncarbonsäure 1457.
$C_9H_{16}O$	Keton 639.	$C_9H_4OCl_4$	Tetrachlor- $\alpha$ -hydrindon 1453.
—	Thujaketon 1544.	$C_9H_3O_2Cl_3$	Trichlorvinylbenzoesäure 1453.
$C_9H_{16}O_4$	Phoronsäure 787. 788.	$C_9H_3O_2N_3$	Dinitroisochinolin 1833.
—	Essigsäureester des Methyl-äthylalylcarbinols 656.	$C_9H_3O_2N_3$	m-ana-Dinitro-o-oxychinolin 1802.
—	Ungesättigte Säure 746.	$C_9H_3O_2N_3$	Dinitrodioxychinolin 1662.
$C_9H_{16}O_5$	Glycerindiallyläther 675.	$C_9H_3NCl_2$	$\alpha$ - $\gamma$ -Dichlorchinolin 1797.
$C_9H_{16}O_4$	Azelainsäure 704.	—	o-m-Dichlorchinolin 1786.
—	Brenzweinsäures Diäthyl 755.	—	o-ana-Dichlorchinolin 1782. 1784.
—	Dimethylpimelinsäure 838.	$C_9H_5N_2Cl_2$	o-Chlorchinolin-ana-diazochlorid 1782.
$C_9H_{17}N$	Granatenin 1813.	$C_9H_5NBr_2$	ana-o-Dibromchinolin 1787.
$C_9H_{18}O$	Camphelalkohol 923.	—	ana- $\gamma$ -Dibromchinolin 1788.
—	Methylheptylcarbinol 1544.	—	o- $\gamma$ -Dibromchinolin 1788.
—	Dimethylisopropylbutylenoxyd 1544. 1545.	$C_9H_5OCl_2$	p-ana-Dibromchinolin 1788.
$C_9H_{18}O_2$	Nonylsäure 680. 708.	$C_9H_5OCl_2$	Dichlor- $\alpha$ -hydrindon 1453.
—	Butyrat des Tertiärbutylcarbinols 651.	$C_9H_5O_2N_2$	7- $\alpha$ -Nitroisochinolin 1832. 1834.
—	Isobutytrat des Tertiärbutylcarbinols 651.	—	m-Nitrochinolin. Salze 1790.
—	Normalbuttersäureamyläther (tert.) 622.	$C_9H_5O_4N_4$	$\alpha$ , m-Benzimidazoldicarbonsäure 1710.
—	Isobuttersäureamyläther (tert.) 622.	—	Acetylnitrosalicylsäurenitril 1721.
—	Pelargonsäure 710. 712. 713. 714.	$C_9H_6O_2N_4$	Dinitrophenylmethyloxybiazolon 1722.
—	n-Butylvalerat 44. 45.	$C_9H_6O_2NCl$	o-Chlorchinolin 1781. 1782.
$C_9H_{18}O_5$	Trimesinsäureester 778.	—	m-Chlorchinolin 1785. 1786.
$C_9H_{19}N$	Amin aus sec. Nitronononaph-ten 638. 639.	—	$\gamma$ -Chlorchinolin 1797.
—	Amin aus tert. Nitronononaph-ten 639.	—	ana-Chlorchinolin 1783. 1784.
—	Homocoinin 1754. 1755.	$C_9H_6NBr$	o-Bromchinolin 1786. 1787.
—	Camphelamin. Salze 922. 923.	—	B- $\alpha$ -Bromisochinolin 1833.
$C_9H_{20}O$	Isobutylamyläther 46.	$C_9H_6NJ$	ana-Jodchinolin 1789.
—	Isobutylisoamyläther 604.	—	o-Jodchinolin 1788. 1789.
$C_9H_{20}O_8$	Propylalkoholat des $\alpha$ -Oxypropyl-propylaldehyds 820.	—	m-Jodchinolin 1789.
—	Triäthylglycerinäther 665.		
$C_9H_{21}N$	Diisobutylcarbinamin. Salze 908.		

$C_8H_8NJ$	p-Jodchinolin 1789.	$C_8H_8O_2N_2$	$\alpha$ -Methyl-m-benzimidazol-carbonsäure 1710.
$C_8H_8N_2Cl$	Trichlor- $\alpha$ , m-dimethyl- $\beta$ -chlorbenzimidazol 1706.	—	m-Methyl- $\alpha$ -benzimidazol-carbonsäure 1709. 1710.
$C_8H_7ON$	$\alpha$ -Oxyisochinolin 1833.	—	p-Methylindazolcarbon-säure 1897.
—	p-Ochychinolin 1803.	—	Phenylmethyloxybiazolon 1722.
—	ana-Oxychinolin 1801. 1802.	$C_8H_8O_2Cl_2$	Zimmtsäuredichloride 1304.
—	Kynurin 1787.	$C_8H_8O_2Br_2$	m- $\alpha$ - $\beta$ -Dibromäthylbenzoesäure 1139.
$C_8H_7ON_2$	1, 2, 3-Benzoyltriazol 1733.	—	Zimmtsäuredibromide 1304. 1305.
$C_8H_7OBr$	Sym. Tribromphenolallyl-äther 1175.	$C_8H_8O_2Br$	Dibromsalicylsäureester 1315.
$C_8H_7O_2N$	n-Methylisatin 1697.	$C_8H_8O_2N_2$	Nitroso-o-Methylamidophenylglyoxylsäure 1697.
—	p-Methylisatin 1697.	$C_8H_8O_2N_2$	Benzenylnitritrooximesäure 935.
—	Acetylsalicylnitril 1424.	$C_8H_8O_2N_2$	Dinitrosäure aus Oxy-m-xy-lolcarbonsäure 812.
$C_8H_7O_2N$	Methylenphthalaminsäure 814.	$C_8H_8NS_2$	Phenylmerkaptothiazol 1725.
$C_8H_7O_2N$	o-Nitrozimmtsäure 1337.	$C_8H_8N_2Cl_2$	Dichlordimethylbenzimidazol 1703.
$C_8H_7O_2N_2$	$\beta$ -Nitrophenylmethyloxybiazolon 1722. 1723.	—	Dichlor- $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol 1705. 1706.
$C_8H_7O_4J$	Acetyl-jodobenzoösäure 1067.	—	Chlor- $\alpha$ , m-Dimethyl- $\beta$ -Chlorbenzimidazol 1705.
—	Jodterephthalsäuremonomethyl-ester 1854.	$C_8H_8ON$	$\alpha$ -Hydrindonoxim 1453. 1779.
$C_8H_7O_2N$	Pyridylglycerincarbon-säurelacton 1803.	—	$\beta$ -Hydrindonoxim 1454.
$C_8H_7O_2J$	Jodosoterephthalsäuremonomethyl-ester 1355.	—	$\beta$ -Ketohydrindonoxim 1026.
$C_8H_7NBr_2$	Phenyldibrompropionyl-nitril 1301.	—	Hydrocarbostyryl 1779.
$C_8H_7N_2Cl$	o-Amido-m-chlorchinolin 1786.	—	Hydroisocarbostyryl (Di-hydroisochinolon) 1828.
—	o-Amido-ana-chlorchinolin 1784.	—	Phenylacrylamid 960.
—	ana-Amido-o-chlorchinolin 1782.	—	1-Methylphthalimidin 1837.
—	1-Chlorphenylpyrazol 1689.	$C_8H_8ON_2$	Phenylmethyltriazolon 1726.
—	1,4-Methylchlorphthalazin 1838.	—	$\beta$ -Phenacetyldihydrotriazin 1857. 1858.
$C_8H_7N_2Cl_2$	Dichlor- $\alpha$ , m-dimethyl- $\beta$ -chlorbenzimidazol 1706.	$C_8H_8OCl$	Hydrindenoxychlorid 1035.
—	Trichlor- $\alpha$ , m-dimethylbenzimidazol 1706.	—	Phenylpropionylchlorid 1453.
$C_8H_7N_2Br$	o-Amido-ana-bromchinolin 1788.	$C_8H_8OBr$	Hydrindenoxybromid 1035.
—	o-Amido- $\gamma$ -bromchinolin 1788.	$C_8H_8OBr_2$	Sym. Tribromphenolpropyl-äther 1175.
—	ana-Amido-o-bromchinolin 1787.	$C_8H_8O_2N$	Oxyphenylacrylamid 960.
$C_8H_8ON_2$	1-Methylphthalazon 1837.	—	$\alpha$ - $\alpha$ -Picolylacrylsäure 1757.
—	3-Methylphthalazon 1836.	—	Hippuraldehyd 818.
—	4-Methoxyphtalazin 1837.	—	Brenztraubensäureanilid 1111.
—	Cyanacetylphenylamin 977.	—	$\beta$ -Anilidoacrylsäure 1123.
—	Phenmethyl- $\alpha$ -oxymiazin 1868.	$C_8H_8O_2N_2$	n-o-Tolylamido-oxybiazolon 1725.
—	Körper aus Acetylphenylharnstoff 1113.	—	p-Amidophenylmethyloxybiazolon 1723.
—	Phenylisoxazolonimid 1010.		
—	Körper aus Tetrahydrophthalazin 1840.		

$C_6H_5O_2J$	$\alpha$ -Jodbenzoëssäureäthylester 1271.	$C_6H_{10}O_2N_2$	Benzylidenformamid 1890.
—	$\alpha$ -Jodbenzoëssäureäther 1066.	—	Hippuramid 1921.
$C_6H_5O_2N$	Hippursäure 818. 1261. 1262. 1352. 1921.	$C_6H_{10}O_2N_4$	p-Hydrazidophenylmethyloxybiazolon 1723.
—	Methylphenyloxamsäure 977.	$C_6H_{10}O_2N_2$	Benzenylamidoximesäure 933.
—	Benzylloxamsäure 976.	—	Nitroacet-p-toluid 1900.
—	Apocotinin 1769.	$C_6H_{10}O_2N_4$	Nitrosoxylmethylhydrazoxim 822.
—	Acetylanthranilsäure 1777.	—	Amid aus Phenylhydrazidoxalester 1945.
—	Oxal-o-toluidsäure 1875.	—	Oxalursäurephenylhydrazid 1945.
—	Acetyl-o-amidobenzoëssäure 1868.	$C_6H_{10}O_2Br_2$	Oxy-m-xylolcarbonsäuredibromid 812.
$C_6H_5O_2Cl$	$\alpha$ -Chlorpropiopyrocatechin 1447.	—	Dibromhydrocoton 1581.
—	Guajacolchloressigester 1447.	$C_6H_{10}O_2S$	$\alpha$ -Hydrindensulfosäure 1034.
$C_6H_5O_2Br$	$\alpha$ -Brompropiopyrocatechin 1447.	—	$\beta$ -Hydrindensulfosäure 1034.
$C_6H_5O_4N$	Acetyl-m-nitro-o-kresol 1186.	$C_6H_{10}O_4N_2$	p-Nitrophenylurethan 1202.
—	Carbäthoxychinonoxim 1504.	$C_6H_{10}O_6N_2$	Pyrazol-3, 4, 5-Tricarbonsäuremethylester 1684.
—	Methoxyphenyloxamsäure 1183.	$C_6H_{10}O_7N_2$	Superoxyd des Dinitrosoacetondicarbonester 739.
—	Benzoylhydroxylaminessigsäure 935.	$C_6H_{10}N_2S$	n-Methyltoluylensulfoharnstoff 1150.
—	Ptomain 1652.	—	Cumylendiazosulfid 1915.
$C_6H_5O_2N$	Pyridylglycerincarbonsäure 1803.	$C_6H_{10}ClFl$	Chlorfluorpseudocumol 1059.
$C_6H_5O_2N_2$	Trinitromesitylen 1056.	$C_6H_{10}BrFl$	Bromfluorpseudocumol 1059.
$C_6H_5O_7N_2$	Oxydinitrophenylurethan 1185.	$C_6H_{10}JFl$	Jodfluorpseudocumol 1060.
$C_6H_5NS$	Sulfocinnamid 1301.	$C_6H_{11}ON$	Acettoluid 1110.
$C_6H_5N_2Cl$	Chlordimethylbenzimidazol 1703.	—	o-Acettoluidid 1100. 1291.
—	Chlor- $\alpha$ , m-dimethylbenzimidazol 1705.	—	p-Acettoluidid 1100.
—	$\alpha$ , m-Dimethyl- $\beta$ -chlorbenzimidazol 1705.	—	Acet-o-toluidid 1928.
$C_6H_5N_2Br$	Bromdimethylbenzimidazol 1703. 1714.	—	Acet-p-toluidid 1928.
$C_6H_5Cl_2J$	Chlordijodmesitylen 1056.	—	Phenyläthylformamid 1831.
$C_6H_5Cl_2J$	Dichlorjodmesitylen 1056.	—	Hydrindenoxamin 1085.
$C_6H_5Cl_2Fl$	Dichlorfluorpseudocumol 1058. 1059.	—	Benzylmethylketoxim 1424.
$C_6H_5Br_2Fl$	Dibromfluorpseudocumol 1059.	—	Methylenamido-m-xylenol 1183.
$C_6H_{10}ON_2$	m-Styrylharnstoff 1139.	—	Aethylphenylketoxim 834.
—	p-Styrylharnstoff 1139.	—	Hydrozimmtaloxim 1424.
—	Nitrosotetrahydroisochinolin 1826.	—	Form-m-xylid 1110.
—	Nitroso-1-Methyldihydroisindol 1838.	—	Benzylamidoaldehyd 1830.
—	1-Phenyl-5-pyrazolidon 1895.	—	Benzimidäther 1903.
$C_6H_{10}O_2N_2$	Acetyl-o-amidobenzaldoxim 1866.	$C_6H_{11}ON_2$	Acetylamidrazon 1726. 1727.
		$C_6H_{11}OCl$	$\gamma$ -Chlorpropylphenyläther 1750.
		$C_6H_{11}OBr$	$\gamma$ -Brompropylphenyläther 1175.
		$C_6H_{11}O_2N$	o-Dimethylamidobenzoëssäure 1277. 1279.
		—	m-Dimethylamidobenzoëssäure 1279.

$C_9H_{11}O_2N$	p-Dimethylamidobenzoë- säure 1278. 1279.	$C_9H_{11}O_2S$	p-Toluolsulfinsäureäthyl- ester 1085.
—	$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -benzylhydroxyl- amin 1420. 1421.	—	Isopropylbenzolsulfon 1025.
—	$\beta$ -Acetyl- $\beta$ -benzylhydroxyl- amin 1420. 1421.	$C_9H_{11}O_2S$	Tolylsulfonäthylalkohol 1199.
—	Phenylalanin 1353.	—	Mesitylsulfosäure 1055.
—	p-Dimethylamidobenzoë- säure 1067.	—	n-Propansulfosäurephenyl- ester 1197.
—	Amidoäthylbenzoësäure 1828.	—	Pseudocumolsulfosäure 764.
—	Aethylsynbenzhydroxim- säure 1265.	$C_9H_{11}O_2S$	p-Aethoxytoluolsulfosäure 1906.
—	Aethylantibenzhydroxim- säure 1266.	—	p-Aethoxy-o-toluolsulfo- säure. Salze 1187.
—	Acetyl-p-anisidin 1883.	$C_9H_{11}O_2N_2$	Diäthylloxazoxazindicar- bonsäure 741.
$C_9H_{11}O_2N_2$	p-Nitrophenylhydrazon- aceton 1777.	—	Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbon- säuremethylester 1686.
—	Hippursäurehydrazin 1937.	—	Oxyazoxazindicarbonsäure- ester 739.
—	Hippurylhiazin 1920.	$C_9H_{11}NF$	Fluorpseudocumidin 1059.
—	Methylloxaminsäurephenyl- hydrazid 1945.	$C_9H_{11}N_2S$	Dimethylphenylthioharn- stoff 1118.
—	$\alpha$ -Acetphenylsemicarbazid 1955.	$C_9H_{11}ON$	Methoxyamidodimethylben- zol 1188.
$C_9H_{11}O_2N$	Tyrosin 1233. 1351. 1990. 1993.	—	Propylamidophenol 1539. 1540.
—	$\alpha$ - $\alpha$ -Picolyl- $\alpha$ -milchsäure 1757.	$C_9H_{11}O_2N$	Anhydroecgonin 1637. 1638.
—	Nitro-m-xylenolmethyläther 1188.	$C_9H_{11}O_4N$	Mesitencarbaminmethyl- äthersäure 725.
—	Oxylutidincarbonsäure- methylester 725.	—	Methylaminomethylen- glutaconsäuremethylester 780.
—	Propylnitrophenol 1539.	$C_9H_{11}ON_2$	L-Ecgoninnitril 1641.
—	Dimethylamidosalicylsäure 1279.	$C_9H_{11}O_2Br_2$	Dibromid der Säure $C_9H_{11}O_2$ 761. 767.
$C_9H_{11}O_2Br$	Bromhydrocoton 1581.	—	Dibromid der campholyti- schen Säure 767.
$C_9H_{11}O_4N$	Pyridyl- $\beta$ - $\gamma$ -dioxybutter- säure 1771.	$C_9H_{11}O_4N_2$	Pyrazolin-3, 5-dicarbon- säureäthylester 1686.
$C_9H_{11}O_6N$	Oxyisoxazoldicarbonester 739.	$C_9H_{11}N_4S$	Methylderivat der Triazol- base $C_9H_{11}N_4S$ 1735.
$C_9H_{11}ON_2$	$\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha'$ -dime- thyl- $\alpha'$ - $\beta'$ -dihydro- $\alpha$ -pyri- don 1745. 1746.	$C_9H_{11}ON$	Pseudopelletierin (Grana- tonin) 1811. 1812. 1813.
—	Acetyltoluyldiamin 1127.	—	Oxim des Phorons 652.
—	Acetyl-o-amidobenzylamin 1866.	$C_9H_{11}O_2N$	Ecgonin 1638.
—	Propionylphenylhydrazin 1011.	—	R-Ecgonin 1642.
—	Formyl-p-amidodimethyl- anilin 1158.	—	Nor-R-Ecgoninmethylester 1643.
$C_9H_{11}O_2N_2$	p-Phenetolcarbamid (Dul- cin) 1180. 1181.	$C_9H_{11}O_2B$	Triisobutylborsäureester 29.
—	Hydroxyäthylphenylharn- stoff 917.	$C_9H_{11}O_4Br$	Bromäthylmalonsäureester 751.
—	Acetyl-p-Methoxyphenyl- hydrazin (p-Methoxy- hydraetin) 1965.	$C_9H_{11}ON_2$	Pseudopelletierinoxim 1811. 1812.
		$C_9H_{11}O_2N_2$	L-Ecgoninamid 1640.
		—	R-Ecgoninamid 1641.
		$C_9H_{11}O_2Br_4$	Tetrabromdipropylglycerin- äther 675.

$C_9H_{16}O_8S$	Sulfocamphylsäure 809. 810. 811.	$C_9H_7ON_2Cl$	Benzimidazolchloral + $H_2O$ 1714.
$C_9H_{16}NCl$	Tropidinchloromethylat 1606.	$C_9H_7O_2NS$	Carbamidothiophenol- carbonsäuremethyl- ester 1917.
$C_9H_{16}NJ$	Granatyljodid 1813.	$C_9H_7O_4NBr_2$	Acetyldibromnitrokresol 1186.
$C_9H_{17}ON$	Reductionsproduct des Pseudopelletierins 1812.	$C_9H_7O_4NS$	Oxychinolinsulfonsäure 1802.
—	Granatolin 1813.	$C_9H_7NClJ$	Chinolinchlorjod 1744.
—	Oxim des Ketons $C_9H_{16}O$ 639.	$C_9H_8ONBr_2$	Phenylamidoisoxazolondibromid 1010.
$C_9H_{17}O_2N$	Sec. Nitronononaphten 638.	$C_9H_8O_2NCl_2$	Chloralbenzaldoxim 826.
—	Tert. Nitronononaphten 638. 639.	$C_9H_8O_2NCl$	Benzenylchloroximessig- säuren 934.
$C_9H_{17}O_3N$	Nitrosopelargonsäure 710.	$C_9H_8O_2NBr$	Benzenylbromoximessig- säure 935.
$C_9H_{17}O_4N$	Glutaminsäureäthylester 950.	$C_9H_8O_2NFl$	Benzenylfluoroximessig- säure 935.
$C_9H_{18}ON_2$	Methylhygrinoxim 1647.	$C_9H_8O_2N_2S$	Nitrocarbamidothiophenoläthyläther 1915.
$C_9H_{18}O_4N_2$	Di- $\gamma$ -amidopropylmalon- säure 1824.	$C_9H_8ONCl_2$	a, o-p-Dichlor-o-acet- toluid 1292.
—	Dinitrononan 708.	$C_9H_8ON_2S$	n-o-Tolylamido-thiobiazolon 1725.
$C_9H_{18}O_5N_2$	d-Arabinoseacetamidver- bindung 861.	$C_9H_8O_2NJ_2$	Nitrodijodmesitylen 1055.
$C_9H_{19}ON$	Valeronketoxim 908.	$C_9H_8O_2NS$	Sulfocarbaminacetophe- non 1725.
$C_9H_{20}N_2S$	Sym. Diisobutylthioharn- stoff 973.	$C_9H_8O_2N_2Cl$	Brenztraubensäure- m-chlorphenylhydra- zon 1951.
—	Di-(sec.)-butylthioharn- stoff 974.	—	Brenztraubensäure- p-chlorphenylhydra- zon 1952.
—	Dipropyläthylthioharn- stoff + $H_2O$ 1119.	$C_9H_8O_2ClS$	$\beta$ -Hydrindensulfochlorid 1034.
$C_9H_{20}O_2N_2(?)$	Protamin 990.	$C_9H_8O_2Cl_2J$	Dichlorid des o-Jodben- zoësäureäthers 1066.
$C_9OCl_2Br_2$	Hexachlordibrom- $\alpha$ -keto- hydrinden 1457.	$C_9H_8O_2NS$	Thionyl-m-amidobenzoë- säureäthylester 1104.
— 9 IV —		—	Pseudosaccharin-Aethyl- äther 1282.
$C_9HONCl_2$	Perchlorketoindinoxim 1456.	$C_9H_8O_2N_2Cl$	a, o-Nitro-p-chlor-o-acet- toluid 1293.
$C_9H_8O_2N_2Cl$	o-Nitro-m-chlorchinolin 1785.	$C_9H_8O_4N_2J$	Dinitrojdmesitylen 1055.
—	o-Nitro-ana-chlorchino- lin 1783. 1784.	$C_9H_8O_4N_2Fl$	Dinitrofluorpseudocumol 1059.
—	ana-Nitro-o-chlorchino- lin 1782.	$C_9H_8O_3N_2S$	Thionyldinitromesidin 1103.
$C_9H_8O_2N_2Br$	ana-Nitro-o-bromchino- lin 1787.	$C_9H_{10}ONCl$	o-Chlorbenzylacetamid 1858.
—	o-Nitro- $\gamma$ -bromchinolin 1788.	—	Anilidochlorkohlen- säureester 1266.
—	o-Nitro-ana-bromchino- lin 1788.	—	p-Chlor-o-acettoluid 1291.
—	Nitro- $\alpha$ -bromisochinolin 1833.		
$C_9H_8ONCl$	Chloroxyisochinolin 1835.		
$C_9H_8O_2NBr$	Phenylbromisoxazolon 1010.		
$C_9H_8O_4NCl_2$	m-Nitrobenzoësäuretri- chloräthylester 649.		

$C_9H_{10}ONCl_3$	$\alpha$ - $\alpha$ -Picolyl- $\omega$ -trichlor- $\alpha$ -oxypropan 1756.	$C_9H_{13}O_2NS$	Monoäthyl-p-toluidin-sulfosäure + $H_2O$ . Salze 1132.
$C_9H_{10}ONBr$	o-Brom-p-acettoluidid 1100.	—	p-Aethoxy-m-toluolsulfonamid 1907.
—	p-Brom-o-acettoluidid 1100.	$C_9H_{13}NClBr$	p-Bromtrimethylphenylammoniumchlorid 1971.
$C_9H_{10}ON_2S$	Thionylallylphenylhydrazon 1955.	$C_9H_{13}NBrJ$	p-Bromtrimethylphenylammoniumjodid 1971.
$C_9H_{10}O_2NFI$	Nitrofluorpseudocumol 1059.	$C_9H_{10}O_2NBr$	Bromnitronononaphten 638.
$C_9H_{10}O_2N_4S$	Thiooxalursäurephenylhydrazid 1945.	$C_9H_{22}O_2NCl$	Acetaltrimethylammoniumchlorid 819. — Salze 952.
$C_9H_{10}O_2N_4S$	Thionylnitromesidin 1103.	$C_9H_{22}O_2NJ$	Acetaltrimethylammoniumjodid 819.
—	p-Nitrophenylsulfurethan 1201. 1202.	— 9 V —	
$C_9H_{11}ONS$	Phenylsulfurethan 1201. Phenpropylthionylamin 913.	$C_9H_9O_2NCl_2S$	ana-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid 1785.
—	Thionylpseudocumidin 1103.	—	m-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid 1786.
—	Thionylcumidin 1103.	$C_9H_9O_2NClS$	ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure 1784.
$C_9H_{11}ON_2Br$	Acetyl-p-brom-o-tolylhydrazin 1953.	—	o-Chlorchinolin-ana-sulfosäure + $2H_2O$ 1782. 1783.
$C_9H_{11}O_2NS$	$\alpha$ -Hydrindensulfamid 1035.	$C_9H_9O_2NClS$	m-Chlorchinolin-o-sulfonsäure 1786.
—	$\beta$ -Hydrindensulfamid 1034.	$C_9H_9O_4NJS$	m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure (Loretin) 1802. 1803.
$C_9H_{11}O_2N_2J$	Jodmethylat des Phtalaldehydsäurehydrazons 1838.	$C_9H_7O_2N_2ClS$	m-Chlorchinolin-o-sulfamid 1786.
$C_9H_{11}O_2ClS$	Mesitylensulfochlorid 1025.	—	ana-Chlorchinolin-o-sulfamid 1785.
$C_9H_{11}O_2ClS$	p-Aethoxy-o-toluolsulfosäurechlorid 1187.	$C_9H_{10}ONBrS$	p-Bromphenylsulfurethan 1202.
$C_9H_{11}O_2JS$	Jodmesitylensulfosäure 1055.	$C_9H_{10}O_2ClFIS$	Fluorpseudocumolsulfonchlorid 1058.
$C_9H_{11}O_2FIS$	Fluorpseudocumolsulfosäure 1058.	$C_9H_{10}O_2ClFIS$	Chlorfluorpseudocumolsulfosäure 1058.
$C_9H_{11}O_4NS$	Methansulfonsäure-p-acetamidophenylester 1197.	$C_9H_{10}O_2BrFIS$	Bromfluorpseudocumolsulfosäure 1059.
$C_9H_{11}O_3NS$	p-Aethoxy-m-sulfonamidbenzoesäure 1907.	$C_9H_{13}O_2NFIS$	Fluorpseudocumolsulfamid 1058.
$C_9H_{13}O_2NBr$	Körper aus Pelletierin und Brom 1812.	— 9 VI —	
$C_9H_{13}O_2JS$	Jodmesitylensulfamid 1055.	$C_9H_{11}O_2NClFIS$	Chlorfluorpseudocumolsulfamid 1058.
$C_9H_{13}O_2NBr_2$	Anhydroecgonindibromid 1838.	$C_9H_{11}O_2NBrFIS$	Bromfluorpseudocumolsulfamid 1059.
$C_9H_{13}O_2NS$	Pseudocumolsulfamid 1025.		
—	Phenpropylthionaminsäure 913.		
—	Isopropylsulfamid 1025.		

C<sub>10</sub>-Gruppe.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> Naphtalin 239. 1025. 1049. 1076. 1556. 1557.

$C_{10}H_{10}$	Dihydronaphtalin 1037.	$C_{10}H_8O$	$\beta$ -Naphtol 1155. 1173. 1175.
$C_{10}H_{14}$	Cymol 25. 1025. 1191. 1544. 1548. 1557. 1563.		1197. 1199. 1200. 1224. 1415. 1470. 1919. 1974. 1975.
—	m-Cymol 1544.	—	Dioxynaphtaline 1222.
—	Durol 1025. 1056.	$C_{10}H_8O_2$	2,7-Dioxynaphtalin 1224. 1341.
—	Isoduro 1030.	—	Indencarbonsäure 1036.
—	Butylbenzol 1023.	—	$\beta$ -Methylumbelliferon 1168.
—	Isobutylbenzol 25.	—	$\beta$ -Methyldiketohydrinden 1479.
—	Propyltoluole 1022. 1029.	$C_{10}H_8O_2$	m-Aceto- $\alpha$ -oxycumaron 1675.
—	Isopropyltoluol 1029.	—	$\beta$ -Benzoylacrylsäure 823.
—	m-Diäthylbenzol 1487.	$C_{10}H_8O_4$	Dihydroisocumarincarbon- säure 1040.
—	Phrenitol 1025.	—	o-Phenylenessigglycolsäure- lacton 1026.
$C_{10}H_{13}$	Menthen 1551. 1552.	—	Benzoylbrenztraubensäure 1690.
—	Carvomenthen 1551.	—	Benzalmalonsäure 1311.
$C_{10}H_{16}$	Camphen 1555. 1556. 1557. 1558. 1562.	—	Dioxydiketotetrahydronaph- talin 1895.
—	Limonen 1526. 1542. 1556. 1557.	$C_{10}H_8O_3$	$\beta$ -Methyltrioxycumarin 1228. 1407.
—	L-Limonen 1561.	—	B-2, 3, 4-Trioxo-4-Methyliso- cumin 1831.
—	Pinen 1545. 1553. 1556. 1561.	—	Hydrastlacton 1408.
—	Licaren 1526. 1558.	$C_{10}H_8N_2$	m-Phenylendiessigsäurenitril 1357.
—	Dipenten 1191. 1526. 1527. 1556. 1557. 1561.	—	$\gamma$ - $\gamma$ -Dipyridyl 1765.
—	Terpinen 1191. 1557.	$C_{10}H_8N_4$	Cyanphenylmethyltriazol 1726.
—	Citren 1557. 1560.	$C_{10}H_8S$	$\beta$ -Phenylthiophen 1049.
—	Dihydrodiäthylbenzol 1021.	—	Thio- $\beta$ -naphtol 1204.
—	Dihydrocymol 1021.	$C_{10}H_8N$	Naphtylamin 1094. 1095. 1253.
—	Terpinolen 1557.	—	$\alpha$ -Naphtylamin 1126. 1127. 1143. 1144. 1199. 1333. 1415. 1896. 1924. 1930. 1953.
—	L-Terebenthen 1560.	—	$\beta$ -Naphtylamin 1127. 1144. 1204. 1333. 1415. 1851. 1897. 1924. 1953.
—	Silvestren 1561.	—	o-Methylcinnamenylnitril 1302.
—	L-Phellandren 1561.	—	m-Methylcinnamenylnitril 1302.
—	Terpen aus $\alpha$ -Dekanaphtendi- chlorid 1019.	—	p-Methylcinnamenylnitril 1302.
$C_{10}H_{18}$	Campholen 922.	—	p-Toluchinolin 1714.
—	Menthen 1542.	—	Chinaldin 1362.
—	Dekanaphtylen 1020.	—	Lepidin 1805.
—	Hydropinen 1555.	$C_{10}H_{10}O$	Dihydro- $\beta$ -naphtol 1039.
$C_{10}H_{20}$	Diamylen 621.	—	Tetrahydronaphtylenoxyd 1038.
—	Dekanaphtene 1019. 1020.	—	Ketotetrahydrobromnaphtalin 1040.
—	Glycerinsäure-n-heptylester 43.	$C_{10}H_{10}O_2$	Benzoylacetan 1470. 1496. 1497. 1728.
$C_{10}H_{22}$	Dekan 25.		
$C_{10}Cl_8$	Perchlornaphtalin 1072.		

— 10 II —

$C_{10}H_8O_2$	$\beta$ -Naphtochinon 1222. 1470. 1514.
$C_{10}H_8O_4$	Phthalylessigsäure 1476.
—	$\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrinden- $\beta$ -car- bonsäure 1477.
$C_{10}H_8O_7$	Phenylglyoxyldicarbonsäure 1359. 1360.
$C_{10}H_8Br_2$	Peridibromnaphtalin 1073.
$C_{10}H_7Cl$	$\alpha$ -Chlornaphtalin 1025. 1042. — $\beta$ -Chlornaphtalin 1049.
$C_{10}H_7Br$	$\alpha$ -Bromnaphtalin 1042.
$C_{10}H_7J$	$\beta$ -Jodnaphtalin 1060.
$C_{10}H_8O$	Naphtole 1077.
—	$\alpha$ -Naphtol 1199. 1200. 1919.



$C_{10}H_{10}O$	<i>o</i> -Methylzimmtsäure 1302. 1303.	$C_{10}H_{11}N$	$\alpha$ - $\beta$ -Dimethylindol 1779.
—	<i>m</i> -Methylzimmtsäure 1302.	—	$\alpha$ -Methyldihydroisochinolin 1831.
—	<i>p</i> -Methylzimmtsäure 1302.	$C_{10}H_{11}N_2$	Cyanacetonyldiazon 1010.
—	Safrol 1215. 1217.	$C_{10}H_{11}N_2$	Cyanacetophenylhydrazon 1697.
$C_{10}H_{10}O_2$	Isosafrol 1215. 1218.	$C_{10}H_{12}O$	Aethanoyldimethylbenzol 1487.
—	Dimethylphtalid 1354.	—	Aethanoyl- $\beta$ -xylol 1487.
—	Benzoylacetone 828. 972.	—	Aethanoyl- <i>p</i> -xylol 1487.
—	Benzylester des Acetons 827.	—	Anethol 1194.
—	Hydrindencarbonsäure 1036.	—	Estragol 1194.
—	Säure aus Fenchocymol 1544.	—	Cuminol 1563.
$C_{10}H_{10}O_3$	Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure 1385.	—	Phenylallylcarbinol 1235.
—	Homoacetopiperon 1582.	$C_{10}H_{12}O_2$	1, 2, 4-Acetylxylenol 1188.
$C_{10}H_{10}O_4$	Benzylmalonsäure 747.	—	<i>m</i> -Xylenolacetat 1189.
—	Phenylbernsteinsäure 747.	—	Phenylbuttersäure 1335.
—	$\beta$ -Furfurallävulinsäure 1674. 1675.	—	Isodurylsäure 1488.
—	Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure. Salze 823.	—	Tetrahydronaphthylenglycol 1037.
—	Diacetylbrenzcatechin 1213.	—	Tetrahydronaphthylenglycol 1040.
—	<i>o</i> -Carbonhydrozimmtsäure 1040.	—	Eugenol 1221. 1280.
—	<i>m</i> -Phenylendiessigsäure 1358.	—	Thymochinon 1502.
—	Acetosalicylsäureester 1319.	$C_{10}H_{12}O_3$	Oxy- <i>m</i> -xylolcarbonsäuremethylester 812.
—	Hydrozimmt- <i>o</i> -carbonsäure 1453.	—	Oxy- <i>m</i> -xylolcarbonsäureisomethylester 812.
—	<i>o</i> -Phenylendiessigsäure 1037. 1038.	—	Salicylmethyläthersäure-äthylester 1315.
—	Salacetol 2239.	—	Oxypropylbenzoesäure 1544.
—	Di- <i>p</i> -dimethylphtalsäure 1370.	—	$\beta$ - $\beta$ -Diacetyl- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethylfurfuran 1682.
$C_{10}H_{10}O_5$	Opiansäure 1404. 1939. 1940.	—	Dimethyldiacetylfurfuran 837.
—	Aethylresorcyglyoxylsäure 1449.	—	1, 4-Dimethyl-2, 3-diacetylfurfuran 194.
—	Oxymethylterephthalsäureisomethylester 812.	$C_{10}H_{12}O_4$	Dehydropropionyllessigsäure 785.
$C_{10}H_{10}O_6$	Hemipinsäure 947. 1408.	—	Veratrumssäure-Methylester 1850.
—	Dehydraceticarbonsäuremethylester 788.	—	Cantharidin 1579.
$C_{10}H_{10}N_2$	$\alpha$ , $\alpha$ -Naphthylendiamin 1795.	—	Dimethylfisetol 1449.
—	$\alpha$ - $\beta$ -Naphthylendiamin 1893.	—	$\beta$ -Furfuryllävulinsäure 1675.
—	$\beta$ -Naphthylhydrazin 1953.	—	$\delta$ -Furfuryllävulinsäure 1676.
—	1-Phenyl-3-methylpyrazol 1692.	$C_{10}H_{12}O_5$	Körper aus Carveol 1543.
—	1-Phenyl-4-methylpyrazol 1689.	—	Iridinsäure 1574.
—	Phendimethylmiazin 1868. 1869.	$C_{10}H_{13}N_2$	1-Phenyl-3-methylpyrazolin 1695.
—	$\gamma$ -Amido-chinaldin 1797.	—	1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolin 1689.
—	<i>m</i> -Amido- <i>o</i> -methylchinolin 1794.	—	1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazol 1690.
$C_{10}H_{10}N_4$	Phenyldiamidomiazin 1841. 1842.	—	Miazin aus Acetyl- <i>o</i> -amido- $\alpha$ -phenyläthylamin 1867.
$C_{10}H_{10}Br_2$	Dihydronaphtalin- <i>o</i> -dibromid 1037.	—	<i>m</i> , $\alpha$ , $\beta$ -Trimethylbenzimidazol 1704.
		—	Propylbenzimidazol 1157.

$C_{10}H_{12}N_2$	Phenyltetrahydropyrimidin 1866.	$C_{10}H_{13}N$	Diäthylanilin 88. 1099. 1240. 1250. 1251. 1254. 1971.
—	Trimethylbenzimidazol 1150.	—	Carvacrylamin 1191. 1198.
—	Azoallyltolyl 1957.	—	Licarsäurenitril 1532.
$C_{10}H_{12}Cl_2$	Dichlorprehnitol 1025.	—	Geraniumsäurenitril 1528. 1530.
—	Dichlordurol 1025.	—	Isogeraniumsäurenitril 1530.
$C_{10}H_{13}N$	Methyltetrahydroisochinolin 1829.	—	Ptomain 1652.
$C_{10}H_{13}Cl$	n-Chlorpropyltoluol 1029.	—	$\beta$ -Cymidin 1139.
—	Chlordurol 1025.	$C_{10}H_{13}N_2$	Isoamyladenin 992.
$C_{10}H_{14}O$	Thymol 1175. 1189. 1974. 2232.	$C_{10}H_{14}O$	Carveol 1543.
—	Carvol 1191. 1542.	—	Citral 1442. 1528. 1529.
—	Carvacrol 1534. 1535.	—	Licareal 1526. 1532.
—	Carvone 1548.	—	Dihydrocarvon 1191. 1548. 1549.
—	Methylphenylcarbinoläthyläther 1034.	—	Campher 1534. 1543. 1544.
—	Körper aus adipinsäurem Calcium 829.	—	Pinol 1548. 1549.
—	Aldehydcamphen 1555.	—	Coriandral 1526.
—	Keton aus Pinyllamin 1549.	—	Thujon 1544. 1545.
$C_{10}H_{14}O_2$	Propylguajacol 1169.	—	Fenchon 1543. 1544.
—	Homobrenzcatechinmethyläthyläther 1212.	—	l-Fenchon 1545.
—	Säure aus Aldehydcamphen 1555.	—	r-Fenchon 1547.
—	Campher-o-chinon 1537.	—	Alkohol aus Pinyllamin 1549.
$C_{10}H_{14}O_3$	Camphersäureanhydrid 763. 764. 765. 766. 1376.	—	Geranial 1531.
—	Körper aus Cantharidin 1579.	—	3-Methyl-5-isopropyl- $\Delta^2$ -keto-R-hexen 1474.
—	3-Methyl- $\Delta^2$ -Ketohexenyl-4-carbonsäureester 734.	—	Keton aus Trioxihexahydro-p-Cymol 1548. 1549.
—	3-Methyl- $\Delta^2$ -Ketohexenyl-6-carbonsäureester 734.	$C_{10}H_{16}O_2$	Campholensäure 709. 1536.
—	Methyliridol 1574.	—	Geraniumsäure 1528. 1530.
$C_{10}H_{14}O_4$	Tetraacetyläthan 194. 837. 1682.	—	Isogeraniumsäure 1530.
—	Camphansäure 765.	—	Licarsäure 1526. 1532.
$C_{10}H_{14}O_5$	Oxymesitendicarbonäthyläthersäure 725.	—	Furfurylamyläther 1665.
—	Methylpentenondisäureäthyl-ester 729.	$C_{10}H_{16}O_3$	Thujaketonsäure 1544.
$C_{10}H_{14}O_6$	$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -oxyfumarsäure-ester 733.	—	Körper aus Methylisopropyl-trioxyhexahydrobenzol 1543. 1549.
—	Acetoxyfumarsäureester 733.	$C_{10}H_{16}O_4$	Camphersäure 129. 761. 762. 763. 764. 765. 767. 768. 769. 809. 811. 947.
$C_{10}H_{14}O_8$	Diacetylweinsäuremethyl-ester 64.	—	Isocamphersäure 769.
$C_{10}H_{14}N_2$	Nicotin. Salze 63. 88. 1749. 1767. 1771. 1772. 1773. 1774. 1775. 2253.	—	Säure aus Thujon 1545.
—	1-Phenyl-2-methylpyrazolidin 1692.	—	Aethylacetylacetessigester 733.
—	1-Phenyl-3-methylpyrazolidin 1695.	—	$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -äthoxyisocroton-säureester 733.
—	Phentetrahydrodimethylmiazin 1869.	—	Methylglutaconsäureäthyl-ester 1759.
—	Allyl-p-tolylhydrazin 1956. 1957.	—	Digitsäure 1573.
		$C_{10}H_{16}O_5$	Aethoxyfumarsäureester 733.
		—	Aethoxymethylenmalon-säureester 731.
		—	Isooxycamphersäure 710.
		—	Aethyloxalessigester ( $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -oxyfumarsäureester) 733.
		—	Acetobernsteinsäureester 1937.

$C_{18}H_{16}O_8$	Methantricarbonsäureäthyl- ester 194.	$C_{10}H_{15}Cl$	Menthylechlorid 1542.
—	Anhydro-5, 5, 5, 3, 3-penta- methylol-4-hydroxyvale- riansäurelacton 736. — Tri- acetat 737.	$C_{10}H_{20}O$	$\alpha$ -Dekanaphtenalkohol 1019.
—	Säure aus Santonsäure 1371.	—	$\beta$ -Dekanaphtenalkohol 1019.
$C_{16}H_{16}Br_4$	Licarentetabromid 1558.	—	Roseol 1562. 1583.
$C_{16}H_{17}O_4$	Dihydroxycitronellasäure 1525.	—	Oxyhexahydro-p-cymol 1549.
$C_{16}H_{17}N$	$\alpha$ -Carvylamin 1192.	—	Alkohol aus Menthylechlorid 1542.
—	$\beta$ -Carvylamin 1192.	—	Campholalkohol 921.
—	Methylgranatenin 1813.	—	Tert. Menthol 1551. 1552.
$C_{16}H_{17}N_2$	Pinyllamin 1549.	—	Tert. Carvomenthol 1551.
$C_{16}H_{17}Cl_3$	Triamidobutylbenzol 1190.	—	Rhodinol 1526. 1528.
—	$\alpha$ -Dekanaphtentrichlorid 1019.	$C_{10}H_{20}O_2$	Dihydroterpineol 1552.
$C_{16}H_{18}O$	Borneol 1562.	—	Terpin 1548. 1553. 1556.
—	Cinnol 1548.	—	Norm. Caprinsäure 680. 715.
—	Licareol 1526. 1531. 1532. 1533. 1558.	—	Isovaleriansäureamyläther (tert.) 622.
—	Terpineol 1542. 1543. 1548. 1551. 1553.	—	Trimethylacetat des Tertiär- butylcarbinols 651.
—	Licarhodol 1526. 1527. 1528. 1533.	—	Amylvalerat 45.
—	Menthon 1545. 1546. 1548.	$C_{10}H_{20}O_3$	Methylisopropyltrioxyhexa- hydrobenzol 1543.
—	Terpilenol 1562.	—	Trioxyhexahydro-p-cymol 1548.
—	Coriandrol 1526. 1527. 1533.	$C_{10}H_{20}O_4$	Glycerinsäureheptylester 742.
—	Geraniol 1527. 1528. 1529. 1532. 1562.	$C_{10}H_{20}N_2$	Hexahydronicotin 1771. 1772. 1773. 1774.
—	Eucalyptol 1562. 2023.	$C_{10}H_{21}N$	i-Amido-2-hexahydrocymol 1549.
—	Dihydrocarveol 1191. 1542. 1543.	—	Campholamin 921.
—	Cineol 2242.	—	Menthylamine 1545. 1546. 1547. 1551. 1552.
—	Linalol 1527. 1528. 1531. 1562.	$C_{10}H_{23}O$	Amyläther 45.
—	Ketohexahydro-p-cymol 1548.	—	Diamyläther 653.
—	Körper aus Dihydrocarveol 1550.	—	Diisoamyläther 604.
—	$\alpha$ -Ketohexahydro-p-cymol 1549.	$C_{10}H_{23}O_2$	Ditertiärbutyläthylenglycol 650.
—	Citronellal 1525.	—	Diisobutyläthylmethyläther 665.
—	Rhodinol 1524.	$C_{10}H_{23}O_3$	Glycerin aus Roseol 1562.
$C_{10}H_{18}O_2$	Essigsäureester des Octo- naphthylalkohols 1019.	$C_{10}H_{23}N_2$	Octohydronicotin 1773.
—	Citronellasäure 1525.	$C_{10}H_{22}N_4$	Base aus 1-Phenyl-3-methyl- 5-pyrazolin 1689.
—	Pinolhydrat 1549.	$C_{10}H_{23}N$	Diamylamin 1119.
$C_{10}H_{18}O_4$	Sebacinsäure 746.	—	Diisoamylamin 88.
$C_{10}H_{18}O_5$	Schleimsäurediäthylester 800.	— 10 III —	
$C_{10}H_{18}Cl_2$	Körper aus Licareol 1532.	$C_{10}H_2O_2Cl_7$	Perchlor-o-vinylbenzot- säuremethylester 1458.
—	Licarendichlorhydrat 1558.	$C_{10}H_4O_3Br_4$	$\alpha$ -Bromcarmin 1231. 1232. 1233.
—	$\alpha$ -Dekanaphtendichlorid 1019.	$C_{10}H_2O_3N_3$	Säure aus Strychnin 1662.
$C_{10}H_{18}Br_2$	Naphtylendibromid 1020.	$C_{10}H_2O_3N$	1, 3, 2, 6-Nitrophenylgly- oxydicarbonsäure 1360.
$C_{10}H_{19}N$	Dihydrocarvylamin 1191.	$C_{10}H_4ON_2$	$\beta$ -Cyan- $\alpha$ -ketodihydrochi- nolin 1805.
—	Fenchylamin 1547.	$C_{10}H_4O_3Br_4$	Tetrabromhydrindencar- bonsäure 1036.
$C_{10}H_{19}Cl$	$\alpha$ -Dekanaphtenchlorid 1019.		
—	$\beta$ -Dekanaphtenchlorid 1019.		

$C_{10}H_6O_4N_2$	o-Nitrophenylcyanacrylsäure 1303.	$C_{10}H_6O_2N_4$	4-Azobenzolpyrazolon-3-carbonsäure 1693.
—	m-Nitrophenylcyanacrylsäure 1303.	$C_{10}H_6O_2S$	$\beta$ -Naphthalinsulfosäure 673. 1087. 1092.
—	p-Nitrophenylcyanacrylsäure 1303.	$C_{10}H_6O_4N_2$	Isosafrolperoxyd 1500.
—	$\gamma$ -Dinitronaphtalin 239.	—	Diisonitrosoisofafrolhyperoxyd 1218.
$C_{10}H_6O_3N_2$	Dinitro- $\alpha$ -naphtol 1144.	$C_{10}H_6O_4S$	Naphtolsulfosäuren 1204. 1205.
$C_{10}H_6N_2Cl_2$	Phenyldichlormiazin 1841. 1842.	—	$\alpha$ -Naphtolsulfosäuren 1199.
$C_{10}H_6N_2Br_4$	Bromnaphtalindiazoperbromid 1953.	—	$\alpha$ - $\alpha_1$ -Naphtolsulfosäure 612.
$C_{10}H_6N_2S$	Naphtylendiazosulfid 1918.	$C_{10}H_6O_3S$	Dioxynaphtalinsulfosäuren 1206.
$C_{10}H_6N_2Br$	Bromnaphtalindiazoimid 1953.	—	1, 8-Dioxynaphtalin- $\alpha$ -sulfosäure 1221.
$C_{10}H_7OCl_2$	Trichloräthyliden-Acetophenon 824. 825.	—	$\alpha_1\beta_1$ -Naphtolhydrochinon-sulfosäure 1221. 1222.
$C_{10}H_7OBr$	Peribromnaphtol 1073.	$C_{10}H_6O_6S_2$	Naphtalindisulfosäuren 1205. 1206.
$C_{10}H_7O_2N$	$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol 1338.	$C_{10}H_6O_7S_2$	Naphtoldisulfosäure 1206. 1221.
—	Nitroso- $\beta$ -naphtol 825.	$C_{10}H_6O_3N_2$	Diacetyldinitrobrencatechin 1213.
—	Phenylcyanacrylsäure 1300. 1301.	$C_{10}H_6O_8S_2$	$\alpha_1\alpha_1$ -Dioxynaphtalin- $\beta_2\beta_2$ -disulfosäure 1222.
—	Cinchoninsäure 1631.	$C_{10}H_6O_8S_3$	Naphtalintrisulfosäure 1204.
—	$\alpha$ -Nitronaphtalin 2156.	$C_{10}H_6O_{10}S_3$	Naphtoltrisulfosäure 1204.
$C_{10}H_7O_2N$	Cyanacetophenon-o-carbonsäure 1403.	$C_{10}H_6NBr$	Peribromnaphtylamin 1073.
—	Kynurensäure 1797.	—	Brom- $\alpha$ -naphtylamin 1953.
$C_{10}H_7O_4N_2$	Dinitro- $\alpha$ -naphtylamin 1143.	$C_{10}H_9ON$	$\alpha_1\beta_1$ -Amidonaphtol 1201.
—	Phenyltriazoldicarbon-säure 1921.	—	1, 2-Amidonaphtol 1205.
$C_{10}H_7O_3N_2$	Diisonitrosoisofafrol-anhydrid 1219.	—	n-Methylisochinolon 1764.
—	Dinitro-o-methoxychino-lin 1798.	—	n-Methyl- $\alpha$ -chinolon 1764.
$C_{10}H_7O_6N$	Nitromethoxycumaron-aldehyd 1406.	—	Oxylepidin 1870.
$C_{10}H_7O_7N$	Nitromethoxycumaroncarbonsäure 1406.	$C_{10}H_9ON_2$	Phenylimidouracil 1842.
$C_{10}H_7NBr_2$	Dibrom- $\beta$ -naphtylamin 1954.	$C_{10}H_7OCl$	Hydrindencarbonsäure-chlorid 1036.
$C_{10}H_7N_2Cl$	$\beta$ -Diazonaphtylinchlorid 1049.	$C_{10}H_9O_2N$	$\alpha$ -Indolcarbonsäure 1736.
$C_{10}H_8ON_2$	$\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtylamin 1896.	—	Propionylbenzoesäure-oximanhydrid 1336.
$C_{10}H_8O_2N_2$	1-Phenylpyrazol-4-carbon-säure 1689.	$C_{10}H_9O_2N_2$	Körper aus Acetyloxamin-säurephenylhydrazid 1945.
$C_{10}H_8O_2S$	$\alpha$ -Naphtalinsulfinsäure 1092.	—	Benzolazocyanessigsäure-methylester 1934.
—	$\beta$ -Naphtalinsulfinsäure 1087. 1092.	$C_{10}H_9O_2Cl_2$	Chloralacetophenon 822. 823. 824.
$C_{10}H_8O_2N_2$	1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure 1695.	$C_{10}H_9O_2Br$	Bromisofafrol 1218.
—	o-Methoxy-ana-nitrochino-lin 1798. 1800.	$C_{10}H_9O_2N$	Malanil 1129.
—	n-Methylnitroisochinolon 1764.	—	Diglycolanil 807.
		$C_{10}H_9O_4N$	B-1, 2, 3-Trioxy-4-Methyl-isochinolon 1832.
		—	Nitroisofafrol 1218.
		$C_{10}H_9O_4N_2$	Körper aus Strychnin 1662.

$C_{10}H_7O_4N_2$	Nitrodiisonitrosoanethol-anhydrid 1195.	$C_{10}H_{10}O_3N_2$	Safrol- $\alpha$ -nitrosit 1216. 1217. 1220.
$C_{10}H_7O_4J$	Jodterephthalsäuredimethylester 1354.	—	Safrol- $\beta$ -nitrosit 1216. 1217. 1220.
$C_{10}H_7O_3N$	Körper aus Safrol- $\beta$ -nitrosit mit Salzsäure 1217. 1220.	—	Diacetylcitrazinamid 982.
—	Methylester der Pyridylglycerincarbonsäurelactone 1804.	$C_{10}H_{11}ON$	Hydrindencarbonsäureamid 1036.
$C_{10}H_7O_3N_2$	Nitroderivat des Peroxyds des Diisonitrosoanethols 1195.	—	p-Toluyllacrylamid 960.
$C_{10}H_7O_2N$	Diacetylnitrohydrochinon 1214.	—	Methylphenylacrylamid 960.
$C_{10}H_{10}ON_2$	Cyanacetylbenzylamin 976.	—	o-Toluyllacrylamid 960.
—	Cyanacetylmethylanilin 977.	—	$\beta$ -Methyl- $\mu$ -phenyloxazolin 1260.
—	Phenylmethylpyrazolone 1698. 1699. 1700.	—	Allylbenzamid 1260.
—	Base aus Methyl-o-Phenylendiamin und Brenztraubensäure 1159.	—	$\mu$ -o-Tolyloxazolin 1289.
—	o-Methoxy-ana-amido-chinolin 1800.	—	$\mu$ -p-Tolyloxazolin 1290.
—	Acetyl-o-amido- $\alpha$ -phenyläthylamin 1867.	—	Acetyl-o-amidostyrol 1139.
—	Acetylmethylisindazol 1867.	—	Acetyl-m-amidostyrol 1139.
—	Furyldimethylpyrimidin 1866.	—	Acetyl-p-amidostyrol 1139.
$C_{10}H_{10}ON_4$	Acetyldicyanphenylhydrazin 1726.	$C_{10}H_{11}OCl$	Tetrahydronaphtylenchlorhydrin 1038.
—	Phenylamidomethylsotriazol 1728.	$C_{10}H_{11}O_2N$	Diacetanilid 1111. 1261.
$C_{10}H_{10}O_2N_2$	Diisonitrosoanetholanhydrid 1195.	—	Brenztraubensäure-o-toluid 1111.
—	Ticonin 1767.	—	Brenztraubensäure-p-toluid 1111.
—	Cyanacetylanisidin 1182.	—	ana-Oxychinolinmethyl-oxydhydrat + $H_2O$ 1802.
—	Aethyldiketotetrahydrochinazolin 1852.	—	Körper aus Cantharidinimid 1580.
—	Lagsäurephenylhydrazon 1389.	—	Acetessigsäureanilid 1112.
—	$\beta$ -Succinylphenylhydrazid 1892. 1893.	—	Acetyl-o-amidoacetophenon 1868.
$C_{10}H_{10}O_2N_2$	1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure 1695.	$C_{10}H_{11}O_2N_2$	Nitroso-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon 1695.
—	Verbindung aus dem Peroxyd des Diisonitrosoanethols 1194.	$C_{10}H_{11}O_2Cl$	p-Chlor-o-toluylsäureäthylester 1292.
—	Peroxyd des Diisonitrosoanethols 1194.	$C_{10}H_{11}O_2Br$	Bromtetrahydronaphtylenglycol 1040.
—	Opiazon (Dimethoxyphtalazon) + $H_2O$ 1939.	$C_{10}H_{11}O_2N$	Diacetyl-m-amidophenol 1178.
$C_{10}H_{10}O_2N_4$	Mono-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid 1723.	—	Aethylphenyloxamsäure + $H_2O$ 977.
$C_{10}H_{10}O_4Cl_2$	Diäthoxydichlorchinon 1506.	—	Acetylmethyl-o-amidobenzoësäure 1280.
		—	Benzoylurethan 1267.
		$C_{10}H_{11}O_2N_2$	Acetyloxaminsäurephenylhydrazid 1945.
		$C_{10}H_{11}O_2Br$	$\alpha$ -Brombutyropyrocatechin 1447.
		$C_{10}H_{11}O_4N$	Aethoxyphenyloxamsäure 1182.
		—	Acetylamidomethylsalicylsäure 1324.
		$C_{10}H_{11}O_4Br$	Bromisodehydrocetsäureester 725.
		—	Bromisodehydrocetsäureäthylester 774.

$C_{10}H_{11}O_9N_3$	Trinitrophloroglucin-Di- äthyläther 1081.	$C_{10}H_{13}O_2N$	$\alpha\alpha'$ -Dimethyl- $\beta\beta'$ -diace- tylpyrrol 837. — Salze.
$C_{10}H_{11}NS$	o-Tolythiazolin 1290.	—	Perbromid 838.
—	p-Tolythiazolin 1290.	—	o-Toluylsäureamidoäthyl- ester 1289.
—	Methyl- $\mu$ -phenylthiazolin 1290.	—	p-Toluylsäureamidoäthyl- ester 1290.
—	$\mu$ -Phenylpenthiazolin 1287. — Salze 1288.	—	Formylmethoxyamidodi- methylbenzol 1188.
$C_{10}H_{11}N_2J$	1-Phenylpyrazoljodmethy- lat 1689.	—	$\beta\beta_1$ -Diacetyl- $\alpha\alpha_1$ -dime- thylpyrrol 1682. 1683.
$C_{10}H_{12}ON_2$	Tetrahydroisochinolin- harnstoff 1827.	—	Phenacetin 1383. 2232.
—	Cotinin 1767. 1768. 1769. 1772.	—	$\alpha\alpha_1$ -Dimethyl- $\beta\beta_1$ -diace- tylpyrrol 1679. 1680.
—	$\beta$ -Amidocrotonsäureanilid 1112.	—	$\alpha\beta_1$ -Dimethyl- $\beta\alpha_1$ -diace- tylpyrrol 1679.
—	1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazo- lidon 1695.	$C_{10}H_{12}O_2N_2$	Diacetyl-p-amidophenyl- hydrazin 1723.
$C_{10}H_{12}O_2N_2$	o-Nitrobenzylallylamin 1865.	$C_{10}H_{12}O_3N$	Dimethylamidoacetobrenz- catechin. Salze 1212. 1448.
—	Diacetylphenylhydrazin 1699.	—	Cantharidinimid 1579.
—	$\alpha\beta$ -Diacetylphenylhydra- zin 1955.	$C_{10}H_{12}O_3Br$	Bromcamphersäureanhy- drid 762. 765. 769.
—	Acetyl-o-amidoacetophe- noxim 1867.	$C_{10}H_{12}O_4N$	Dimethylamidoacetopyro- gallol. Salze 1212. 1448.
$C_{10}H_{12}O_3N_4$	Nitroazimidobutylbenzol 1191.	—	Oxydimethyl- $\alpha$ -pyridon- carbonsäureäthylester 774.
—	Phenylhydrazon des Oxal- essigsäurediamids 980.	—	Asarylaldoxim 1437. 1438.
—	Harnstoffderivat des Ace- tylamidrazons 1727.	$C_{10}H_{12}N_2Br$	Brompropylbenzamidin 1866.
$C_{10}H_{12}O_3N_2$	$\alpha$ -Diisonitrosoanethol 1195.	$C_{10}H_{14}ON_2$	N-Methyleyantrimethyl- dihydropyridon 1745. 1746.
—	$\beta$ -Diisonitrosoanethol 1195.	—	Ketazocampherchinon 1446.
—	Phenylhydrazid-Oxalester 1945.	—	Diazocampher 1918.
$C_{10}H_{12}O_3N$	Dinitroisobutylphenol 1190.	—	Oxynicotin 1749.
$C_{10}H_{12}N_2S$	Aethylthiotetrahydro- chinazolin 1852.	$C_{10}H_{14}ON_4$	Isoamylhypoxanthin 992.
—	n-Aethyltoluylensulfo- harnstoff 1152.	$C_{10}H_{14}OCl_2$	Dichlorcampher 1541.
$C_{10}H_{12}ClBr$	p-Chlorbromcymol 1051. 1052.	$C_{10}H_{14}OBr_2$	$\beta$ -Dibromcampher 1535. 1536.
$C_{10}H_{12}ON$	Oxytetrahydronaphtyl- amin 1039.	—	Dibromcampher 1541.
—	Methylphenylketoxim- äthyläther 834.	$C_{10}H_{14}O_2N_2$	Phenocoll 927. — Salze 1182.
—	Acetyl-p-Xylidin 1137.	—	Amidotolylurethan 1127.
—	Cuminantialdoxim 607.	—	Acetyl-p-äthoxyphenyl- hydrazin 1965.
—	Phenyläthylacetamid 1831.	$C_{10}H_{14}O_2Cl_2$	Camphersäurechlorid 770.
—	Acetyl- $\beta$ -phenyläthylamin 1107.	$C_{10}H_{14}O_3N_4$	Dinitrosodiäthylamido- monoxybenzol 1227.
$C_{10}H_{12}OBr$	p-Bromthymol 1189.	$C_{10}H_{14}O_4S_2$	Dithiodiacetylaceton 836.
$C_{10}H_{12}OBr_2$	Thujontribromid 1545.	$C_{10}H_{14}O_4S_3$	Körper aus Acetylaceton 837.
$C_{10}H_{12}O_2N$	1, 4-Dimethyl-2, 3-diacetyl- pyrrol 82, 194.	$C_{10}H_{14}O_6Cl_2$	Dimethoxydichlorchinon- dimethylhemiacetal 1506.
—	$\alpha\beta_1$ -Dimethyl- $\alpha_1\beta$ -diace- tylpyrrol 1682.	$C_{10}H_{14}NBr$	p-Bromdiäthylanilin 1972.

$C_{10}H_{14}Cl_2P$	Körper aus Camphen und $PCl_3$ 1558.	$C_{10}H_{17}O_2N$	Camphersäuremethylo- imid 981.
$C_{10}H_{15}ON$	Carvoxim 1191. 1559.	$C_{10}H_{17}O_2N$	Campheraminsäure 763. 1536. 1537.
—	$\gamma$ -Carvoxim 1192.	—	R-Ecgoninmethylester 1641.
—	Isocarvoxim 1193.	—	Nor-R-Ecgoninäthylester 1643.
—	Oxim aus d. Keton $C_{10}H_{14}O$ 1549.	$C_{10}H_{17}O_2P$	Camphenphosphonsäuren 1557.
—	Carvolin 1193.	$C_{10}H_{17}NS$	Camphelyliso-sulfocyanat 923.
$C_{10}H_{15}OCl$	Chlorcampher 1534. 1535. 1541.	$C_{10}H_{18}ON_2$	Hexahydrocotin 1772.
$C_{10}H_{15}O_2N$	Isonitrosocampher 1536. 1537. 1538.	—	Isogeraniumsäureamid- oxim 1530.
—	Camphersäureimid 1536. 1538.	$C_{10}H_{18}OBr_2$	Terpineoldibromid 1549.
—	p-Dimethyldihydrobenzyl- aminocarbonsäure 1636.	$C_{10}H_{18}OBr_4$	Coriandroltetrabromid 1526.
$C_{10}H_{15}O_2N_2$	Nitrodiamidobutylbenzol 1190.	—	Licareoltetrabromid 1526. 1532.
$C_{10}H_{15}O_2N$	Camphansäureamid 763.	$C_{10}H_{18}O_2N_2$	Camphersäureamid 764.
—	Körper aus o-Dimethyl- amidobenzoësäurejod- methylat und Silberoxyd 1278.	$C_{10}H_{18}O_2N_4$	Dinitrosohexahydronicotin + $\frac{1}{2}H_2O$ 1771.
$C_{10}H_{15}O_4N$	Mesitencarbaminäthyl- äthersäure 725.	$C_{10}H_{19}ON$	$\alpha$ -Ketohexahydro-p-cymol- oxim 1549.
—	Aminomethylenglutacon- säurediäthylester 780.	—	Menthonoxime 1545. 1550.
$C_{10}H_{15}O_3Br$	$\alpha$ -Brom- $\beta$ -äthoxyfumar- säureester 733.	—	Iso-l-menthonoxim 1550.
$C_{10}H_{15}Cl_4P$	Körper aus Camphen und $PCl_3$ 1557.	—	Acetylconiin 1754.
$C_{10}H_{16}ON_2$	s-Diäthylamidomonoxy- benzol 1226. 1227.	—	Citronellaloxim 1525.
$C_{10}H_{16}O_2N_2$	Campherdioxime 1536.	$C_{10}H_{19}ON_2$	Mononitrosohexahydro- nicotin 1774.
$C_{10}H_{16}O_2Br_2$	Campholensäuredibromid 709.	$C_{10}H_{20}O_2N_2$	Körper aus dem Oxim $C_{10}H_{17}ON$ und $H_2NOH$ 1549.
$C_{10}H_{16}O_4N_2$	Nitroso-Nor-R-Ecgonin- äthylester 1643.	$C_{10}H_{20}O_2N_4$	Dinitrosooctohydronicotin 1773.
$C_{10}H_{16}O_4S$	Camphersulfonsäure 1540.	$C_{10}H_{20}N_2S$	Monocamphelylsulfoharn- stoff 923.
$C_{10}H_{16}O_3Br_2$	Aethoxyfumarsäureester- dibromid 733.	$C_{10}H_{26}N_2Br_2$	Hexamethylpseudobuty- lendiaminbromür 920. — Salze 921.
$C_{10}H_{16}O_6N_2$	Succinylo- $\beta$ -ureidopropion- säuremethylester 938. 939.	— 10 IV —	
$C_{10}H_{17}ON$	Campheroxim 763. 825. 1550.	$C_{10}H_6O_2NBr$	Perinitrobronnaphthalin 1073.
—	Amidocampher 1446. 1537. 1918.	$C_{10}H_6O_2N_2S$	Thionylnitro- $\alpha$ , $\alpha'$ -naph- tylamin 1105.
—	Oxim des Ketons $C_{10}H_{16}O$ 1549.	$C_{10}H_6O_2Br_2S$	1, 4-Dibromnaphthalin- sulfosäure 1092.
—	Pulegonoxim 1550.	$C_{10}H_7ONS$	Thionyl- $\alpha$ -naphtylamin 1104.
—	Citraloxim 1528.	—	Thionyl- $\beta$ -naphtylamin 1105.
—	Dihydrocarvoxim 1191.	$C_{10}H_7OCl_3Br_2$	Trichloräthyliden-Ace- tphenondibromid 825.
—	Licarealoxim 1532.	$C_{10}H_7O_2ClS$	$\alpha$ -Naphthalinsulfochlorid 1025.
—	Fenchonoxim 1550.		
—	Thujonoxim 1550.		
$C_{10}H_{17}O_2N$	Camphersäuremethylimid 981.		

$C_{10}H_7O_2ClS$	$\beta$ -Naphtalinsulfochlorid 1092.	$C_{10}H_9O_6NS_2$	$\alpha$ -Naphtylaminindisulfosäure 1143.
$C_{10}H_7O_2BrS$	$\alpha$ -Naphtylsulfonbromid 1092.	—	Naphtylaminindisulfosäuren 1204. 1205.
—	$\beta$ -Naphtylsulfonbromid 1092.	$C_{10}H_9O_6NS_2$	Naphtylaminindisulfosäuren 1206.
$C_{10}H_7O_2JS$	$\alpha$ -Naphtylsulfonjodid 1092.	$C_{10}H_9O_7NS_2$	1, 2, 4, 6-Amidonaphtoldisulfosäure 1205.
—	$\beta$ -Naphtylsulfonjodid 1092.	—	1, 2, 4, 8-Amidonaphtoldisulfosäure 1205.
$C_{10}H_7O_2N_2Br$	Diisonitrosobromisofrolanhydrid 1219.	—	Amidonaphtoldisulfosäuren 1205. 1206. 1207. 1222.
$C_{10}H_7O_4N_2Br$	Diisonitrosobromisofrolhyperoxyd 1219.	$C_{10}H_9O_6NS_2$	Naphtylamintrisulfosäure 1207.
$C_{10}H_7O_3NS$	$\alpha_1\alpha_2$ -Nitronaphtalinsulfosäure 196.	$C_{10}H_9NBrJ$	B- $\alpha$ -Bromisocholininjodmethylat 1833.
$C_{10}H_7O_2NS_2$	$\beta$ -Nitronaphtalindisulfosäure 1205.	$C_{10}H_{10}ONCl$	Acetyl-o-amido- $\omega$ -chlor- styrol 1139.
$C_{10}H_8ONCl_2$	Trichloräthyliden-Aceto- phenonoxim 825.	$C_{10}H_{10}ON_2Br_2$	Dibromcotinin 1767. 1768.
$C_{10}H_8ON_2Cl_2$	Dichlormethylphenyl- pyrazolon 1700.	$C_{10}H_{10}O_2NCl$	Chloracetyl-o-amido- acetophenon 1870.
$C_{10}H_8ON_2S$	Phenylthiouracil (Phe- nylthiooxymiazin) 1841. 1842.	$C_{10}H_{10}O_2NCl_2$	Chloralacetophenonoxim 823. 824.
$C_{10}H_8O_2NCl_2$	Trichloracetyl-o-amido- acetophenon 1870.	$C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2$	Dichlordihydroopiazin 1939.
$C_{10}H_8O_2N_2Br_2$	Dibromcotinin 1767. 1770.	$C_{10}H_{10}O_2N_4S$	Mono-p-phenylmethyl- oxybiazolonthiocarb- amid 1723.
$C_{10}H_8O_2Cl_2Br$	Bromchloralacetophe- none 823.	$C_{10}H_{10}O_2ClBr$	Chlorbromcuminsäure 1052.
$C_{10}H_8O_4N_2J$	Dinitroisocholininjod- methylat 1833.	$C_{10}H_{10}O_6N_2S$	$\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylendiamin- sulfosäure 1145.
$C_{10}H_8O_2N_2Cl$	7- $\alpha$ -Nitroisocholinin- chloromethylat 1832.	—	$\alpha_1\alpha_2$ -Naphtylendiamin- $\beta_1$ -sulfosäure 1160.
—	Chloropiazin 1939.	—	o-Methyl-m-amidochino- lin-ana-sulfosäure + $H_2O$ 1792.
$C_{10}H_8O_2N_2Br$	Monobromticonin 1770. 1771.	—	$\alpha_1\alpha_2$ -Diamidonaphtalin- sulfosäuren 1160.
—	Bromdiisonitrosoane- tholanhydrid 1195.	$C_{10}H_{10}O_4NBr_2$	Tribromnitrosorcin- Diäthyläther 1081. 1082.
—	Diisonitrosobromane- tholanhydrid 1196.	$C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$	Diamidonaphtalindisul- fosäuren 1206. 1207.
$C_{10}H_8O_2N_2J$	7- $\alpha$ -Nitroisocholininjod- methylat 1832. 1835.	$C_{10}H_{11}ONBr_2$	Allylbenzamiddibromid 1260.
$C_{10}H_8O_2NS$	$\alpha$ -Naphtylaminsulfosäu- ren 1199.	$C_{10}H_{11}ON_2Br$	Monobromcotinin 1769.
—	$\alpha_1$ -Naphtylamin- $\alpha_4$ -sulfo- säure 1145.	$C_{10}H_{11}ON_2Br_2$	Dibromcotininperbromid 1767. 1768.
—	d-Amidonaphtalinsulfo- säure 1201.	$C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$	$\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -acetphe- nylhydrazid 1954.
$O_{10}H_9O_2N_2Br$	Bromderivat des Pero- xyds des Diisonitroso- anethols 1195.	$C_{10}H_{11}O_3NS$	Thiodiglycolanilsäure 808.
$C_{10}H_9O_4NS$	1, 2, 4- oder 1, 2, 5-Amido- naphtolsulfosäure 1205.	$C_{10}H_{11}O_3N_2Br$	$\alpha$ -Diisonitrosobromane- thol 1196.
—	1, 4, 3-Amidonaphtolsul- fosäure 1205.		
$C_{10}H_9O_4N_2Br$	$\alpha$ -Diisonitrosobromiso- safrol 1219.		



$C_{10}H_{11}O_2N_2Br$	$\beta$ -Diisonitrosobromanethol 1196.
$C_{10}H_{12}ONCl$	$\beta$ -Chlorpropylbenzamid 1261.
—	Chloräthyl-o-toluylamid 1289.
—	Chloräthyl-p-toluylamid 1290.
$C_{10}H_{12}ONBr$	Brompropylbenzamid 1290.
—	Bromäthyl-o-toluylamid 1289. 1290.
—	Bromäthyl-p-toluylamid 1289. 1290.
$C_{10}H_{12}O_2N_2S_2$	Diisoxazon aus Dithiodiacetylaceton 836. 837.
$C_{10}H_{12}O_2NBr$	Bromoxylutidincarbon-säureäthylester 725.
—	Bromdimethyl- $\alpha$ -pyridoncarbonsäureäthyl-ester 774.
$C_{10}H_{12}O_4NBr$	Bromnitroresorcin-Di-äthyläther 1082.
$C_{10}H_{12}O_4NS$	Benzoylhomotaurin 1288.
$C_{10}H_{14}O_2NJ$	o-Dimethylamidobenzoë-säurejodmethylat 1278.
$C_{10}H_{14}O_2Cl_2S$	Chlorcamphersulfochlorid 1540.
$C_{10}H_{15}O_2NS$	p-Propoxy-m-toluolsulfonamid 1907.
—	Propyltoluidinsulfon-säure 1132.
—	Benzaldehydpropylthionaminsäure 912.
$C_{10}H_{15}O_2ClS$	Camphersulfochlorid 1540. 1541.
$C_{10}H_{15}O_4ClS$	Chlorcamphersulfon-säure 1540.
$C_{10}H_{15}O_4BrS$	Bromcamphersulfosäure 1540.
$C_{10}H_{16}ONCl$	Licarenitroschlorid 1558.
$C_{10}H_{16}O_2ClP$	Chlorcamphenphosphor-säure 1558.
$C_{10}H_{17}O_2NS$	Camphersulfonamid 1540.
$C_{10}H_{17}O_4N_2Br$	Brommesitencarbamin-äthyläthersaures Ammonium 725.
$C_{10}H_{18}O_2NCl$	Terpineolnitroschlorid 1549.
$C_{10}H_{19}O_2N_2J$	L-Ecgoninamidjodmethylat 1640.
—	R-Ecgoninamidjodmethylat + $H_2O$ 1641.
$C_{10}H_{26}O_2N_2S$	n-Amylthionaminsaures Amylamin 912.

## — 10 V —

$C_{10}H_5O_2ClBr_2S$	1, 4-Dibromnaphthalin-sulfochlorid 1092.
$C_{10}H_5ONBrS$	Thionyl-o-brom- $\beta$ -naphtylamin 1105.
$C_{10}H_{14}O_2ClBrS$	Bromcamphersulfochlorid 1540.
$C_{10}H_{16}O_2NBrS$	Bromcamphersulfonamid 1540.

 $C_{11}$ -Gruppe.

$C_{11}H_{16}$	Amylbenzol (Dimethyläthylphenylmethan) 651.
—	m-Tertiärbutyltoluol 1029.
—	Pentamethylbenzol 1025.
$C_{11}H_{22}$	Glycerinsäure-n-octylester 43.

## — 11 II —

$C_{11}H_5O_2$	$\alpha$ -Naphtoësäure 1747.
—	$\beta$ -Naphtoësäure 1747.
—	$\alpha$ -Naphtalincarbon-säure 1840.
$C_{11}H_9O_2$	Phenylitaconsäureanhydrid 695. 696.
—	Phenylcitraconsäureanhydrid 696.
—	$\alpha$ -Oxynaphtoësäure 1253.
—	$\beta$ -Naphtolcarbonsäure 1338. 1339. 1340. 1341. 1342. 1343. 1344. 1359.
$C_{11}H_9O_4$	2, 6-Dioxynaphtoësäure L 1342.
—	2, 7-Dioxynaphtoësäure 1341.
—	2, 3, 4-Dioxynaphtoësäure 8 1342.
—	Dioxynaphtoësäuren 1359.
—	Dioxynaphtalincarbon-säure + $H_2O$ 1341.
—	Dioxynaphtalincarbon-säure 1344.
—	Farbstoff 1587.
$C_{11}H_9N$	$\alpha$ -Phenylpyridin 1049.
—	$\gamma$ -Phenylpyridin 1049.
—	Cinnamenylacrylsäurenitril 1303.
$C_{11}H_{10}O_2$	Cinnamenylacrylsäure 1303.
—	Dimethyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diketohydrinden 1477.
—	Phenylpropiolessäureester 1687.
$C_{11}H_{10}O_3$	Rotlerin 1593. 1594. 1595.
—	Benzalacetessigsäure 1684.
$C_{11}H_{10}O_4$	Phenylitaconsäure 695. 760.
—	Phenylitaconsäure 760.
—	Phenylmesaconsäure 760.
—	Phenylcitraconsäure 760.

$C_{11}H_{16}O_4$	Dimethylphthalidcarbonsäure 1869. 1370.	$C_{11}H_{14}N_2$	Dimethyläthylbenzimidazole 1152.
$C_{11}H_{16}O_5$	Reductionsproduct des Farbstoffs $C_{11}H_8O_5$ 1587.	$C_{11}H_{14}N_2$	Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -isopropylmiazin 1869.
$C_{11}H_{11}N$	m-Methylchinaldin 1707.	—	Allyltetrahydrochinazolin 1865.
—	$\alpha$ - $\beta$ -Dimethylchinolin 1778.	—	1-Phenyl-3, 4-Dimethylpyrazolin 1890.
—	$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylchinolin 1779.	$C_{11}H_{13}N$	$\alpha$ - $\beta$ -Dimethyltetrahydrochinolin 1778.
—	Pr-1 <sup>n</sup> -Allylindol 1956.	—	$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin 1779.
$C_{11}H_{11}N_2$	Benzoylacetone-Guanidin 972.	—	o-Vinyldimethylbenzylamin 1829. 1830.
$C_{11}H_{12}O$	Hydrindenmethylketon 1036.	$C_{11}H_{13}Cl$	Chlorpentamethylbenzol 1025.
—	p-Xylolvinylketon 1452.	$C_{11}H_{16}O$	Tert. Amylphenol 1193.
$C_{11}H_{12}O_2$	Hydrindencarbonsäuremethylester 1036.	—	i-Amylphenyläther 1909.
—	Phenacetylacetone 972.	$C_{11}H_{16}O_2$	Homobrenzcatechindiäthyläther 1212.
$C_{11}H_{12}O_2$	Benzoylessigester 1690. 1841. 1842. 1937.	—	Oxymethylenecampher 779. 1439.
—	Körper aus Methenyldiacetylacetone 731.	$C_{11}H_{16}O_4$	Tetramethyliretol 1575.
$C_{11}H_{12}O_4$	Acetylsalicylsäureester 1315.	$C_{11}H_{16}O_5$	Ketopenthamethylen dicarbonsäurediäthylester 798.
—	Benzylbernsteinsäure 760.	$C_{11}H_{16}N_2$	1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazolidin 1690.
—	Diacetylhomobrenzcatechin 1212.	$C_{11}H_{17}N$	Diäthyl-p-toluidin 1131.
$C_{11}H_{13}O_3$	m-Oxyvitinsäuremonoäthyläther 1400.	—	Nitril aus Menthonoxim 1550.
$C_{11}H_{13}O_5$	Carminroth 1233.	$C_{11}H_{13}O_2$	Aethylester der campholytischen Säure 787.
—	Carminsäure 1232. 1233.	—	Linalylformiat 1524.
—	Phenylloxysitaminsäure 1404.	—	Bornylformiat 1524.
—	Dehydropropionyllessigcarbonsäure 785.	—	Geranylformiat 1524.
$C_{11}H_{12}N_2$	3-(n)-Allyldihydrochinazolin 1865.	$C_{11}H_{18}O_4$	Hexylitaconsäure 760.
—	1-Phenyl-3, 5-dimethylpyrazol 1688.	—	Hexylmesaconsäure 760.
—	1-Phenyldimethylpyrazol 1692.	—	Hexylitaconsäure 760.
—	m-Amido-o-methylchinaldin 1795.	—	Hexylcitraconsäure 760.
—	Amido- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchinolin + 2 $H_2O$ 1796.	—	Essigsäureester des Glycerindiallyläthers 675.
—	Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -äthylmiazin 1869.	$C_{11}H_{18}O_4$	Dihydrotetramethyliretol 1575.
$C_{11}H_{14}O$	Hydrindenmethylcarbinol 1036.	—	Aethylglutaconsäureäthylester 1760.
—	Aethanoylmesitylen 1488.	—	Isobutylidenmalonsäureester 787.
$C_{11}H_{14}O_2$	Methyleugenol 1584.	$C_{11}H_{18}O_5$	Aethenyltricarbonsäureester 799.
—	o-Cymylcarbonsäure 1450. 1451.	—	Pentaglycerintriacetat 659.
$C_{11}H_{14}O_3$	Aethylsalicylsäureester 1315.	$C_{11}H_{18}N_2$	m-Amidodiäthyl-o-toluidin 1109.
—	Oxy-m-xylolcarbonsäuredimethylester 812.	—	Dimethyltrimethylenphenyldiamin 1690.
—	$\delta$ -Phenoxyvaleriansäure 1751.	$C_{11}H_{20}O$	Terpineolmethyläther 1552.
—	$\gamma$ -Phenoxyvaleriansäure 724.	—	Licarylmethyläther 1526.
—	Oxy-m-xylolcarbonsäureäthylester 812.	$C_{11}H_{20}O_2$	Tetramethyloxeton 785. 786.
—	Oxy-m-xylolcarbonsäureisoäthylester 812.	—	Diacetylheptan 657.
$C_{11}H_{14}O_4$	Methenyldiacetylacetone 731.		

$C_{11}H_{20}O_2$	Menthylformiat 1524.	$C_{11}H_9O_6S$	$\beta$ -Oxynaphtoëlsulfosäuren + $H_2O$ 1340.
$C_{11}H_{20}O_4$	Diäthylmalonsäureester 193.	$C_{11}H_9O_7S$	Dioxy-naphtoëmonosulfosäuren 1342. 1359.
$C_{11}H_{20}O_2$	Sec. Butylmalonsäureester 692.	$C_{11}H_9O_8S_2$	2, 3, 6, 8- $\beta$ -Oxynaphtoëdisulfosäure 1342. 1345. 1359.
—	Isobutylmalonsäureester 691.	$C_{11}H_9ON$	Formo- $\alpha$ -naphtalid 1143.
$C_{11}H_{22}O$	Tetraäthylacetone 1225.	$C_{11}H_9O_2N$	o-Kresylcyanacrylsäure 1302.
—	Mentholmethyläther 1552.	—	m-Kresylcyanacrylsäure 1301.
$C_{11}H_{22}O_2$	Methylterpin 1552.	—	p-Kresylcyanacrylsäure 1302.
—	Tetramethyldihydroxyheptamethylen 657.	—	Phenylcyanacrylsäure-methyläther 1300.
$C_{11}H_{22}O_4$	Glycerinsäureoctylester 742.	—	Allylphtalimid 1261.
$C_{11}H_{22}N_2$	n-Methylendiamylendiamin 915.	—	$\alpha$ -Cyanbenzoylacetone 1009.
—	Base aus Nicotin 1773.	—	Benzylfumarimid 1128.
$C_{11}H_{24}O_2$	Körper aus Santalum Präesii 1590.	$C_{11}H_9O_3N$	Amido- $\beta$ -naphtolcarbon-säure 1344.
—	3, 7-Dimethyl-2, 8-dihydroxy-nonan 657.	—	Acetonylphtalimid 953.
—	— 11 III —	—	$\gamma$ -Oxychinaldin- $\beta$ -carbon-säure 1778.
$C_{11}H_9O_3Cl$	Acetylpentachlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -ketoindein 1457.	—	Chininsäure 1806. 1807. 1808.
$C_{11}H_9O_3N_3$	Körper aus o-Diamidoazimidobenzol und Krokonsäure 1923.	$C_{11}H_9O_6N$	Acetylpyridylglycerincarbon-säurelacton 1804.
$C_{11}H_9O_4Br_3$	$\beta$ -Bromcarmin 1232. 1233. 1234.	$C_{11}H_9NBr_4$	Tetrabromphenylvaleriansäurenitril 1303.
$C_{11}H_9O_5N_2$	o-Naphtalindioximanhydridcarbonsäure 1339.	$C_{11}H_{10}ON_2$	Monobenzoyldiacetonitril 1009.
—	Diazo- $\beta$ -naphtocarbon-säure 1344.	—	Benzoylacetone-Harnstoff 972.
$C_{11}H_9O_5Br_3$	Säure aus $\beta$ -Bromcarmin 1232.	$C_{11}H_{10}O_2N_2$	1-Phenyl-3-methyl-4-pyrazolcarbonsäure 1692.
$C_{11}H_9O_7N_2$	Dinitro- $\beta$ -naphtolcarbon-säure 1344.	—	1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolcarbonsäure 1693.
$C_{11}H_7O_4Cl$	$\beta$ -Chlornaphtoëssäure 1340.	—	1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure 1691.
$C_{11}H_7O_5Cl$	Chlor- $\beta$ -naphtocarbon-säure 1344.	—	Acetylphenylisoxazolimid 1010.
$C_{11}H_7O_4N$	1-Nitroso-2, 3-Oxynaphtoëssäure 1339.	—	o-Methyl-m-amidochinolin-ana-carbonsäure + $1\frac{1}{2} H_2O$ 1793. 1794.
$C_{11}H_7O_5N$	Nitro- $\beta$ -naphtolcarbon-säure 1344.	—	p-Tolyhydrazinderivat der Fumarsäure 1944.
$C_{11}H_9ON_2$	$\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methylpseudo-carbostyryl 1805.	$C_{11}H_{10}O_2N_4$	Pyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin 1694.
$C_{11}H_9OS$	Phenylthienylketon 1676.	$C_{11}H_{10}O_2S$	$\alpha$ -Naphtylmethylsulfon 1092.
$C_{11}H_9O_3N_2$	4-Benzalpyrazolon-3-carbonsäure 1693. 1694.	—	$\beta$ -Naphtylmethylsulfon 1092.
$C_{11}H_9O_4N_2$	1-Phenyl-4, 5-pyrazoldicarbonsäure 1693.	—	$\alpha$ -Naphtalinsulfinsäure-methylester 1087.
—	1-Phenyl-3, 5-pyrazoldicarbonsäure 1693.	—	$\beta$ -Naphtalinsulfinsäure-methylester 1087.
—	3-Phenylpyrazoldicarbonsäure 1687.	$C_{11}H_{10}O_3N_2$	Phenylpyrazoloncarbon-säuremethylester 738.
—	4-Phenylpyrazol-3, 5-dicarbonsäure 1687.		
—	1-Phenyl-3, 4-pyrazoldicarbonsäure 1693.		

$C_{11}H_{10}O_2N_2$	Phenylmethylpyrazolon-carbonsäure 1698.	$C_{11}H_{12}ON_2$	Base aus Aethyl-o-phenylendiamin und Brenztraubensäure 1159.
—	p-Aethoxy-ana-Nitrochinolin 1799. 1800.	—	1,3-Methyläthylphthalazon 1837.
$C_{11}H_{10}O_2N_4$	4-Azobenzolpyrazolon-3-carbonsäuremethylester 1693.	—	1,4-Methyläthoxyphthalazin 1838.
$C_{11}H_{10}O_2S$	$\alpha$ -Naphthalinsulfonsäuremethylester 1087.	—	m, $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylbenzimidazol 1705.
—	$\beta$ -Naphalinsulfonsäuremethylester 1087. 1092.	—	o-Aethoxy-ana-amidochinolin 1799.
$C_{11}H_{10}O_4N_2$	o-Nitrobenzylsuccinimid 1359.	—	p-Aethoxy-ana-amidochinolin 1799. 1800.
—	4-Phenylpyrazolin-3, 5-dicarbonssäure 1887.	$C_{11}H_{12}ON_4$	Phenylacetylmethyltriazoloxim 1728.
$C_{11}H_{10}O_6P(?)$	$\beta$ -Oxynaphtöphosphorsäure 1340.	$C_{11}H_{12}O_2N_2$	p-Methoxyphenylmethylpyrazolon 1702.
$C_{11}H_{11}ON$	p-Aethoxychinolin 1799. 1800.	—	Urimido-Benzoylacetone 972.
—	n-Aethyl- $\alpha$ -chinolon 1764.	—	Cyanacetyl-p-amidophenol 1182.
$C_{11}H_{11}ON_2$	Phenylmethylacetyltriazol 1727.	—	Tolyl-o-piperazon 1944.
—	Phenylacetylmethyltriazol 1728.	—	Phenylmethyl-o-piperazon 1944.
$C_{11}H_{11}O_2N$	Acetylhydroisocarbostyryl 1828.	—	Methyl- $\beta$ -succinylphenylhydrazid 1893.
—	Butyrylbenzoësäureoximanhydrid 1336.	$C_{11}H_{12}O_2N_2$	o-Nitrobenzylformylallylamin 1865.
—	Isobutyrylbenzoësäureoximanhydrid 1336.	—	Methylpiazon 1939.
—	Dimethylhomophthalsäureimid 1441.	$C_{11}H_{13}ON$	$\beta$ -Methyl-( $\mu$ )-o-tolyloxazolin 1289.
$C_{11}H_{11}O_2N_2$	Nitrosoantipyrin 1700.	—	$\beta$ -Methyl-( $\mu$ )-p-tolyloxazolin 1290.
—	Körper aus Brenzschleimsäureamid und Phenylhydrazin 1666.	—	Hydrindenmethylketoxim 1036.
—	Methylbenzolazocyanessigsäuremethylester 1934.	—	Acetyltetrahydroisochinolin 1827.
—	Aethylbenzolazocyanessigsäure 1935.	$C_{11}H_{13}ON_2$	Amidoantipyrin 1700.
—	Benzolazocyanessigester 1934. 1935.	$C_{11}H_{12}O_2N$	o-Oxychinolinäthyloxyhydrat 1801.
$C_{11}H_{11}O_2Br$	$\alpha$ -Bromzimmtsäureester 1687.	—	Diacetparatoluid 1261.
$C_{11}H_{11}O_3N$	p-Tolylmalimid 1129.	—	o-Diacetoluid 1112.
—	Benzylmalimide 1128.	—	p-Diacetoluid 1112.
$C_{11}H_{11}O_2N_2$	Acetyl-p-Amidophenylmethyloxybiazolon 1723.	—	Propionyl-o-amidoacetophenon 1869.
$C_{11}H_{11}O_4N$	Benzyltartrimid 1130.	$C_{11}H_{12}O_2N_2$	Diacetylamidrazon 1727.
$C_{11}H_{11}O_2N$	Aethylester der Pyridylglycerincarbonssäurelacton 1803.	$C_{11}H_{12}O_2N_2$	Acetyl-p-dimethylamidobenzoësäure 1067.
$C_{11}H_{12}ON_2$	Antipyrin 1688. 1695. 1700.	—	Aethylbenzoylessigsäureoxim 1335.
—	Dimethylphenylpyrazolon 1700.	—	Diacetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin 1420. 1421.
—	Cyanacetyläthylanilin 977.	—	Hippursäureäthylester 1263.
		$C_{11}H_{12}O_2N_2$	Nitronitroso- $\alpha$ - $\beta$ -dimethyltetrahydrochinolin 1778.
		$C_{11}H_{12}O_4N$	Aethylbenzhydroximessigsäure 934.

$C_{11}H_{15}O_4N$	Acetylamidoäthylsalicylsäure 1324.	$C_{11}H_{16}N_2S$	Phenyl-(sec.)-butylthioharnstoff 974.
—	p-Tolylaminsäure 1129.	—	Phenylisobutylthioharnstoff 974.
$C_{11}H_{15}O_4N_2$	Amid aus Phenylhydrazidooxalester 1945.	—	Diäthylphenylthioharnstoff 1118. 1119.
$C_{11}H_{15}O_3N$	Benzyltartraminsäure 1130.	$C_{11}H_{17}O_2N$	Anhydroecgoninäthylester 1635.
$C_{11}H_{15}O_3N$	$\alpha\alpha'$ -Dioxypyridin- $\beta\beta'$ -dicarbonsäureäthylester 1741. 1742. 1743.	—	Formylamidocampher 1538.
—	Monimidodicarboxylglutonsäureester 1742. 1743.	$C_{11}H_{17}O_3N$	Oxim des Ketopentamethylendicarbonsäurediäthylester 798.
$C_{11}H_{15}O_6N_2$	Trinitrobutyltoluol 1085.	$C_{11}H_{18}NCl$	Diäthylmethylphenylammoniumchlorid 1973.
$C_{11}H_{18}N_2S$	$\mu$ -Benzylpenthiazolin 1288.	$C_{11}H_{18}NJ$	Diäthylmethylphenylammoniumjodid 1972.
—	$\mu$ -o-Tolylpenthiazolin 1288.	$C_{11}H_{19}O_2N$	R-Ecgoninäthylester 1641.
—	$\mu$ -p-Tolylpenthiazolin 1288.	—	Campher-methylamin-säure 763.
—	$\beta$ -Methyl-( $\mu$ )-o-tolylthiazolin 1290.	$C_{11}H_{21}ON$	Acetylcamphelamin 922.
—	$\beta$ -Methyl-( $\mu$ )-p-tolylthiazolin 1290.	—	Formylmenthylamin 1546.
$C_{11}H_{18}N_2J$	1-Phenyl-4-methylpyrazoljodmethylat 1689.	—	Formyl-i-amido-2-hexahydrocymol 1549.
$C_{11}H_{18}N_2S_2$	$\alpha$ -Phenyldithiodi-c-methylketuret 1114. 1116.	$C_{11}H_{22}ON$	Harnstoff des Amido-2-hexahydrocymols 1549.
$C_{11}H_{14}ON_2$	Acetylphenylpyrazolidin 1692.	$C_{11}H_{22}O_2N$	Tripropylbetaïn. Salze 933.
—	$\beta$ -Methylamidocroton-säureanilid 1112.	$C_{11}H_{24}ON_2$	Tert. Diamylharnstoff 970.
—	Dihydrodimethylphenylpyrazolon 1702.	$C_{11}H_{24}N_2S$	Disoamylthioharnstoff 974.
$C_{11}H_{14}O_2N_2$	Phenylhydrazon des Brenztraubensäureäthylester 729.	$C_{11}H_{22}N_2Br$	Hexamethylamylendiaminbromid 920. — Salze 921.
$C_{11}H_{14}O_2N$	Körper aus Cantharidin und Aethylendiamin 1580.	—	— 11 IV —
$C_{11}H_{14}O_5N_2$	Dinitrobutylphenolmethyläther 1100. 1190.	$C_{11}H_8OBr_2S$	Phenyldibromthiänylketon 1676.
$C_{11}H_{14}O_7N_2$	n-Acetyloxazoxazindicarbonsäureester 740.	$C_{11}H_8O_3Cl_2P$	$\beta$ -Oxynaphtoe-phosphorsäurechlorid 1340.
$C_{11}H_{15}ON$	Acetumidid 1928.	$C_{11}H_7ONS$	Carbamidothionaphtol 1201.
$C_{11}H_{15}O_2N$	Acetylpropylamidophenol 1540.	$C_{11}H_7ON_2Cl$	o-Phenylendiaminderivat des Dichlordiketopentens 844.
—	Acetylmethoxyamidodimethylbenzol 1188.	$C_{11}H_5ONCl_3$	Chinolinchloral 1714.
—	o-Tolylsäure- $\beta$ -amidopropylester 1289.	$C_{11}H_5O_2NBr_2$	Allylphthalimidibromid 1261.
—	p-Tolylsäure- $\beta$ -amidopropylester 1290.	$C_{11}H_5O_6NS$	$\beta$ -Amidooxynaphtoe-monosulfosäure 1342. 1344. 1345.
$C_{11}H_{16}O_2N_2$	Acetyl-R-Ecgoninnitril 1642.	$C_{11}H_5O_3NS_2$	$\beta$ -Amidonaphtoe-disulfosäure 1342. 1344. 1345.
—	Pilocarpin 1660.	$C_{11}H_{10}ONCl$	$\alpha$ -Aethoxy- $\gamma$ -chlorchinolin 1798.
$C_{11}H_{16}O_6N_2$	n-Aethyloxazoxazindicarbonsäureester 740.	$C_{11}H_{10}ONBr$	p-Aethoxy-ana-bromchinolin 1799.
$C_{11}H_{16}NJ$	Methyltetrahydroisochinolinjodmethylat 1829.	$C_{11}H_{11}ON_2Cl_2$	$\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazolchloral 1714.

$C_{11}H_{11}O_4NCl_2$	$\alpha\alpha$ -Dichlordinicotin-säureester 1741.
$C_{11}H_{12}ONBr$	o-Oxychinolinbromäthylat + $2\frac{1}{2}H_2O$ 1800.
$C_{11}H_{12}O_2N_2Cl_2$	Körper aus Antipyrin und Chlorkalk 1700.
$C_{11}H_{12}O_2N_2S$	o-Methyl-m-amidochinaldin-ana-sulfosäure 1792. 1793.
$C_{11}H_{12}O_2N_2Cl$	o-Chlorphenylhydrazon des Brenztraubensäureesters 1950.
—	Brenztraubensäureester-m-chlorphenylhydrazon 1951.
—	Brenztraubensäureester-p-chlorphenylhydrazon 1952.
$C_{11}H_{12}O_2NS$	Thiodiglycoltolilsäure 808.
$C_{11}H_{14}ONCl$	$\beta$ -Chlorpropyl-o-tolylamid 1289.
—	$\beta$ -Chlorpropyl-p-tolylamid 1290.
$C_{11}H_{14}ONBr$	$\beta$ -Brompropyl-o-tolylamid 1289. 1290.
—	$\beta$ -Brompropyl-p-tolylamid 1290.
$C_{11}H_{14}ONFl$	Acetylfluorseudocumidin 1059.
$C_{11}H_{14}O_2N_2S$	Methansulfonsäure-o-p-diacetdiamidophenylester 1197.
$C_{11}H_{14}NJ_8$	Phenylpenthiazolinjodmethylat 1288.
$C_{11}H_{15}O_2N_2J$	Jodäthylat des Acetophenoncarbonsäurehydrazons 1838.
$C_{11}H_{15}O_2N_2Br$	d-Arabinosebromphenylhydrazon 861.
$C_{11}H_{17}ON_4J$	Diäthylhypoxanthin-äthyljodid 992.
$C_{11}H_{17}O_2NS$	Diäthyltoluidinsulfosäuren. Salze 1131.
—	Benzaldehyd-i-butylthionaminsäure 912.
$C_{11}H_{18}O_2NJ$	p-Dimethylidihydrobenzoylamincarbonsäurejodmethylat 1636.
$C_{11}H_{22}NCl_8$	Diamylthiocarbaminchlorid 1119.
— 11 V —	
$C_{11}H_{10}O_3NCl_8$	ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäureester 1785.
$C_{11}H_{10}O_3NCl_2S$	o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäureester 1783.

 $C_{12}$ -Gruppe.

$C_{12}H_8$	Acenaphtylen 1042.
$C_{12}H_{10}$	Acenaphten 1514. 1516.
—	Diphenyl 1048. 1049. 1204. 1910. 1911. 1966. 1975.
$C_{12}H_{12}$	Tertiärbutylmetaxylol 1029.
—	Hexylbenzol 1023.
—	Diisopropylbenzol 1028.
—	Tertiäramyltoluol 1030.
$C_{12}H_{20}$	Octohydrodimethylnaphtalin 1224.
— 12 II —	
$C_{12}H_6O_2$	Acenaphtenchinon 1514. 1515. 1516.
$C_{12}H_6O_3$	Naphtalsäureanhydrid 1360. 1517.
$C_{12}H_7O_2$	Naphtaloxim 1361.
$C_{12}H_8O$	Acenaphtenon 1515.
$C_{12}H_8O_2$	Tribenzoylbenzol 1045.
$C_{12}H_8O_3$	Naphtaldehydsäure 1515. 1516.
$C_{12}H_8O_4$	Naphtalsäure 1359. 1360.
—	Bergapten 1405.
—	Paracotin 1582.
$C_{12}H_9N_2$	Phenazin 1899.
$C_{12}H_9N$	Carbazol 1735. 1740.
$C_{12}H_9N_3$	Amidoazokörper aus Amidoazimidobenzol 1923.
$C_{12}H_{10}O_3$	Benzoylfurfuralkohol 1665.
$C_{12}H_{10}O_4$	Diresorcin 1229.
$C_{12}H_{10}O_5$	Ioniregentricarbonsäureanhydrid 1441.
—	Phloroglucid 1581.
$C_{12}H_{10}O_6$	Acetylhydrastlacton 1408.
$C_{12}H_{10}N_2$	Azobenzol 196. 1079. 1096. 1101. 1910. 1911.
$C_{12}H_{10}S$	Diphenylsulfid 1202.
—	Phenylsulfid 1198.
$C_{12}H_{10}S_2$	Phenyldisulfid 236. 1060. 1086. 1088. 1203.
$C_{12}H_{10}Hg$	Quecksilberdiphenyl 1042. 1969.
$C_{12}H_{10}Mg$	Magnesiumdiphenyl 1014. 1969.
$C_{12}H_{10}Se$	Diphenylselenid 1203.
$C_{12}H_{11}N$	Diphenylamin 682. 1097. 1098. 1099. 1250. 1252. 1253. 1254. 1938.
$C_{12}H_{11}N_2$	Amidoazobenzol 1161.
—	Diazoamidobenzol 1924.
$C_{12}H_{11}N_3$	Benzyladenin 991.
$C_{12}H_{12}O$	Dimethylnaphtol 1368. 1371.
$C_{12}H_{12}O_2$	C-Benzoylacetylaceton 1498.

$C_{12}H_{12}O_2$	$\alpha$ -Benzoylacetyl- $\beta$ -oxypropylen 1471.	$C_{12}H_{16}O$	Hydrindenäthylcarbinol 1036.
—	$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetoxypopylen 1470.	—	Methyl-o-Cymylketon 1450.
—	Harz aus Kamala 1595.	$C_{12}H_{16}O_2$	o-Cymlessigsäure 1451.
—	$\alpha$ -Acetylbenzoyl- $\beta$ -oxypropylen 1470.	—	Benzoësäureamyläther 1286.
$C_{12}H_{14}O_5$	Isorottlerin 1595 1596.	$C_{12}H_{16}O_3$	Benzoat des Tertiärbutylcarbinols 651.
—	$\beta$ -Methyldioxy-methyloxycumarin 1228. 1406.	—	Asaron 1437.
$C_{12}H_{12}O_6$	Ioniregentricarbonsäure 1441. 1442.	$C_{12}H_{16}O_4$	$\alpha$ -Methyl- $\delta$ -phenoxyvaleriansäure 1751.
—	Triacetylphloroglucin 1225.	$C_{12}H_{16}O_5$	Diäthylfisetol 1449.
$C_{12}H_{12}N_2$	Hydrazobenzol 195. 1079.	$C_{12}H_{16}O_6$	Succinylbernsteinsäureester 738. 1021.
—	1096. 1101. 1165.	$C_{12}H_{16}O_7$	Arbutin 1578.
—	Benzidin 195. 1079. 1094. 1161. 1165. 1166. 1167. 1797. 1901.	$C_{12}H_{18}O$	Amylanisol 1193.
—	$\beta\beta$ -Dimethyldipyridyl 1764. 1765.	$C_{12}H_{18}O_2$	Oxymethylenecampher-methylester 1439.
—	Phenyl-dimethylpyrimidin 1866.	$C_{12}H_{18}O_3$	Diisohexolacton 785.
—	Diphenylhydrazin 1938. 1960.	$C_{12}H_{18}O_4$	Pentamethyliretol 1575.
—	Di-o-diamidodiphenyl 1740.	—	o-Kresolphalein 1380.
—	o-Amidodiphenylamin 1894.	$C_{12}H_{18}O_5$	Diacetylbernsteinsäureester 194.
$C_{12}H_{12}N_4$	Chrysoidin 1250.	—	Aconitsäureester 796. 799.
—	Körper aus Diazobenzol und Phenylhydrazin 1920.	—	Trimethylentricarbonsäureester 1686.
$C_{12}H_{13}N$	Tetrahydrocarbazol 1735. 1736.	—	Diacetbernsteinsäureester 1937.
—	Pr-1 <sup>a</sup> , 2-Allylmethylindol 1956.	$C_{12}H_{18}O_6$	Tetracetat des Erythrits 661.
$C_{12}H_{13}N_2$	Phenacetylaceton-Guanidin + $\frac{1}{2}H_2O$ 972.	—	Tetracetat des rac. Erythrits 663.
$C_{12}H_{14}O$	Hydrindenäthylketon 1036.	$C_{12}H_{19}O$	Storenisol 1567.
—	Hydrodimethylnaphtol 1373.	$C_{12}H_{20}O$	Campher 1562.
$C_{12}H_{14}O_2$	Acetylphenyläthylcarbinol 1235.	$C_{12}H_{20}O_2$	Bornylacetat 1524.
$C_{12}H_{14}O_3$	Ionegenalid 1442.	—	L-Bornylacetat 1561.
—	Siarsitannol 1567. 1568.	—	Licarolacetat 1533.
$C_{12}H_{14}O_4$	Eugenolessigsäure 1221.	—	Geranylacetat 1524.
—	Eugenolglycolsäure 1310. 1311.	—	Linalylacetat 1524.
—	Isoeugenolglycolsäure 1310.	$C_{12}H_{20}O_3$	Körper aus Diäthylmalonsäure 745.
—	m-Phenylendiessigsäure-dimethyläther 1358.	$C_{12}H_{20}O_4$	Tetramethylloxetoncarbon-säure (Diisohexonsäure) 785. — Salze 786.
—	Ionegendicarbonsäure 1442.	$C_{12}H_{20}O_{10}$	Cellulose 868. 879. 881. 883. 884. 885. 887. 888.
—	Isapiol 1218.	—	Inulin 901. 902. 903. 904. 2000.
$C_{12}H_{14}O_5$	Opiansäureäthyläther 1399.	$C_{12}H_{22}O_2$	Dextrin 56. 869.
$C_{12}H_{14}O_6$	Diacetylcotohydrochinon 1581.	—	Essigsäureester des $\alpha$ -Dek-naphtenalkohols 1019.
$C_{12}H_{14}N_2$	Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -propylmiazin 1869.	—	Essigsäureester des $\beta$ -Dek-naphtenalkohols 1020.
—	Phenylmethyläthylpyrazol 1693.	—	Acetylroscin 1562.
$C_{12}H_{15}N_3$	Base aus Diamidophenyl-acridin und Formaldehyd 1250.	$C_{12}H_{22}O_4$	Methylisobutylmalonsäure-äthylester 691.
		—	Aethylisopropylmalonsäure-äthylester 691.
		$C_{12}H_{22}O_{11}$	Lupucose 868.
		—	Trehalose 878. 895. 2000.

$C_{12}H_{22}O_{11}$	Melezitose 905.	$C_{12}H_9O_4N_2$	Phenylhydrazocitrazin- säure. Na-Salz 983.
—	Maltose 56. 227. 850. 863. 869. 891. 892. 899. 1997. 2001. 2226. 2227. 2228.	—	p-Nitranilinazobrenzcate- chin 1933.
—	Isomaltose 863. 869. 891. 892. 900. 2227. 2228.	—	p-Nitranilinazohydro- chinon 1934.
—	Rohrzucker 56. 852. 863. 870. 871. 872. 873. 874. 875. 877. 886. 895. 899. 2001. 2006. 2228.	$C_{12}H_9O_5N_2$	Dinitro- $\alpha$ -acetnaphtalid 1143.
—	Milchzucker 863. 886. 899.	$C_{12}H_9O_5N_4$	m-Dinitrooxyazobenzol 1909.
—	Lactose 850. 2001. 2196.	$C_{12}H_9NS$	Aethenyl-2-amido-1-thio- naphtol + $H_2O$ 1918.
$C_{12}H_{24}O_2$	Laurinsäure 680.	$C_{12}H_{10}ON_2$	Azoxybenzol 195. 196. 1079.
$C_{12}H_{24}N_2$	$\beta$ - $\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ - $\gamma$ -dipiperidyl 1765.	—	Nitrosodiphenylamin 1938.
—	— 12 III —	$C_{12}H_{10}OSe$	Phenylselenoxyd 1203.
$C_{12}H_4O_4Cl_6$	Hexachlorchinhydron 1507.	$C_{12}H_{10}O_2N_2$	1,4-Phenylpyridoncarbon- säureamid 781.
$C_{12}H_6O_4Cl_4$	m-Tetrachlorchinhydron 1507.	—	Anilinazohydrochinon 1933.
—	p-Tetrachlorchinhydron 1507.	—	Anilinazobrenzcatechin 1933.
$C_{12}H_4O_4Br_4$	p-Tetrabromchinhydron 1507. 1508.	$C_{12}H_{10}O_2S$	Diphenylsulfon 1202. 1203. 1204.
$C_{12}H_6O_2N_2$	Dinitroparacotoin 1582.	—	Sulfobenzid 1024.
$C_{12}H_6N_2Br_4$	Tetrabromazobenzol 1930.	—	Dioxythiobenzol 1210.
$C_{12}H_7O_2N$	Naphtalimid 1360.	$C_{12}H_{10}O_4S_2$	Benzoldisulfoxyd 1086.
—	Naphtaldehydsäureoxim- anhydrid 1516.	$C_{12}H_{10}O_3N_2$	$\alpha_1\alpha_2$ -Nitroacetnaphtalid 1145.
$C_{12}H_7O_4Br$	Bromparacotoin 1582. 1583.	—	Mononitro- $\alpha$ -acetnaphta- lide 1143.
$C_{12}H_7O_2N$	Nitrobergapten 1405. 1406.	—	Körper aus Naphtaldehyd- säure und Hydroxyl- amin 1516.
—	Nitronaphtalsäure 1360.	—	4-Benzalpyrazolon-3-car- bonsäuremethylester 1694.
$C_{12}H_6O_2N_2$	Acenaphtenchinondioxim 1515.	—	2-Nitro-5-oxydiphenylamin 1925.
$C_{12}H_6O_4N_2$	Dipyridyl- $\beta$ - $\beta$ -dicarbon- säure 1765.	$C_{12}H_{10}O_3N_4$	$\beta$ -Naphtylazonitrosnitro- äthan 1930.
—	Chinon-m-nitranilid 1502.	$C_{12}H_{10}O_3S_2$	Phenylsulfidsulfosäure 1198.
$C_{12}H_6O_4N_4$	Dihydrodinitrophenazin 1894.	$C_{12}H_{10}O_4N_2$	p-Nitrophenylcyanacryl- säureäthyläther 1303.
$C_{12}H_6O_4Cl_2$	Dichlorchinhydron + $H_2O$ 1507.	$C_{12}H_{10}O_4S$	Dioxyulfobenzid 1210.
$C_{12}H_6O_4Br_2$	Dibromchinhydron 1507.	$C_{12}H_{10}O_4S_3$	Phenylsulfididisulfosäure. Salze 1198
$C_{12}H_6O_4S$	Diresorcinsulfon 1230.	$C_{12}H_{10}O_{10}S_2$	Diresorcindisulfosäure 1230.
$C_{12}H_6ON$	Acenaphtenonoxim 1515.	$C_{12}H_{10}ClP$	Diphenylphosphorchlorür 1014.
$C_{12}H_6O_2N$	Cinnamenylecyanacrylsäure 1303.	$C_{12}H_{10}Cl_2Se$	Diphenylselenidchlorid 1203.
$C_{12}H_6O_2N_2$	Benzoylguanin 1983.	$C_{12}H_{10}Br_2Se$	Phenylselenidbromid 1203.
$C_{12}H_6O_3N$	1,4-Phenylpyridoncarbon- säure 780.	$C_{12}H_{11}ON$	$\alpha$ -Acetnaphtalid 1143.
—	Körper aus Anilinomethy- lenglutaconsäure 780. 781.		
—	Naphtaldehydsäureoxim 1516.		
$C_{12}H_6O_4N_2$	Phenylhydrazocitrazin- säure 1763.		



$C_{12}H_{11}ON$	p-Anilidophenol 1325.	$C_{12}H_{12}O_2S$	$\beta$ -Naphtalinsulfonsäure-äthylester 1087.
—	p-Oxydiphenylamin 1926.	$C_{12}H_{12}O_4N_2$	Acetylopiazon 1939.
$C_{12}H_{11}OCl$	Trichlorbutyliden-Aceto-phenon 823.	$C_{12}H_{12}O_2N_2$	Chininsäuremethylnitrat 1808.
$C_{12}H_{11}O_2N$	o-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther 1302.	$C_{12}H_{12}O_7N_4$	Amalinsäure 895. 966.
—	m-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther 1302.	$C_{12}H_{12}O_8N_2$	m-Dinitroterephthalsäure-diäthyläther 1356.
—	p-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther 1302.	—	p-Dinitroterephthalsäure-diäthyläther 1356.
—	Tetramethylendicarbon-säureanil 796.	$C_{12}H_{12}N_2Hg$	p-Quecksilberanilin 1971.
—	Benzylidoxypyridin 1758.	$C_{12}H_{13}ON$	Allylcinnamid 1261.
—	m-Oxy-p-amidobenzophe-non 1254.	$C_{12}H_{13}O_2N_2$	Isomeres Cyanbrenztrau-bensäureesterhydrazon 956.
—	Phenylcyanacrylsäure-äthyläther 1300.	—	Cyanbrenztraubensäure-esterhydrazon 956.
—	Pr-1 <sup>a</sup> , 2-Allylindolcarbon-säure 1956.	—	$\alpha$ -o-Toluolazocyanaessig-ester 1935.
—	Acetylamido- $\beta$ -naphtol 1928. 1929.	—	$\alpha$ -p-Toluolazocyanaessig-ester 1935.
$C_{12}H_{11}O_2N_2$	Acetylphenylimidouracil 1842.	—	Methylbenzolazocyanaessig-ester 1934.
—	$\beta$ -Naphtylazonitroäthan 1930.	$C_{12}H_{12}O_2Cl$	Acetyltetrahydronaph-tylchlorhydrin 1038.
—	$\alpha$ -Naphtylazonitroäthan 1931.	$C_{12}H_{12}O_2Cl_2$	Butylchloralacetophenon 822. 823.
$C_{12}H_{11}O_3N$	Chininsäuremethylbetail 1808.	$C_{12}H_{12}O_3N$	Cotarnin 1304.
$C_{12}H_{11}O_2N_2$	Benzolazocyanbrenztrau-bensäureester 957.	$C_{12}H_{12}O_3N_2$	Nitrosomethoxyphenyl-dimethylpyrazolon 1702.
$C_{12}H_{11}O_4N$	Ioniregentricarbonimid-säure 1441.	$C_{12}H_{12}O_3N$	Triacetyl-m-amidoresor-cin 1227.
—	Anilinomethylenglutacon-säure 780.	$C_{12}H_{12}O_6N$	Nitroisoeugenolglycol-säure 1310.
$C_{12}H_{11}O_4N_2$	Phenyltriazoldicarbon-säuremethylester 1921.	—	Nitroisapiol 1218.
$C_{12}H_{11}O_3Cl$	Acetylchloracetopyro-catechin 1447.	$C_{12}H_{14}ON_2$	Körper aus Acetessigester und Phenylhydrazin 1316.
$C_{12}H_{12}ON_2$	4-Benzoyl-3, 5-dimethyl-pyrazol + 2 H <sub>2</sub> O 1688.	—	Phenyltrimethylpyrazo-lon 1688.
—	$\alpha_1 \alpha_2$ -Amidoacetrnaphthalid 1144.	$C_{12}H_{14}O_2N_2$	p-Methoxyphenyldimethyl-pyrazolon 1702.
$C_{12}H_{12}O_2N_2$	m-Amido-o-methylchinal-din-ana-carbonsäure 1794.	—	p-Aethoxyphenylmethyl-pyrazolon 1701. 1702.
—	o-Methoxy-ana-acetyl-amidochinolin 1798. 1800.	—	Oxyäthylmethylphenyl-pyrazolon 1700.
$C_{12}H_{12}O_2S$	$\alpha$ -Naphtyläthylsulfon 1093.	—	Acetyl-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon 1695.
—	$\beta$ -Naphtyläthylsulfon 1093.	—	Aethyl- $\beta$ -succinylphenyl-hydrazid 1893.
$C_{12}H_{12}O_3N_2$	Phenylpyrazoloncarbon-säureester 1698.	—	Brenztraubensäureallyl-phenylhydrazon 1956.
—	Phenylpyrazoloncarboxyl-säureäthylester 1759.	$C_{12}H_{14}O_4N_2$	Phenylhydrazon des Oxal-essigsäuremethylesters 738.
$C_{12}H_{12}O_3N_4$	4-Azobenzolpyrazolon-3-carbonsäureäthylester 1693.	$C_{12}H_{14}O_5N_2$	Phenocolloxaminsäure 1182.

$C_{12}H_{14}O_6N_4$	Desoxyamalinssäure 965.	$C_{12}H_{16}NJ$	o-Vinyldimethylbenzyl-aminjodmethylat 1829.
—	Tetramethylhydursäure 966.	$C_{12}H_{16}N_2S$	Phenylisoamylthioharnstoff 974.
$C_{12}H_{15}ON$	$\alpha$ -Methyl- $\delta$ -phenoxyvaleronitril 1751.	$C_{12}H_{15}ON$	Aethoxyamidocymol 1189.
—	Hydrindenäthylketoxim 1036.	—	$\beta$ -Methyl- $\epsilon$ -phenoxyamylamin 1751.
$C_{12}H_{15}O_2N$	Dipropionanilid 1261.	$C_{12}H_{15}O_2N$	Acetylamidocampher 1538.
—	i-Butyryl-o-amidoaceto-phenon 1869.	$C_{12}H_{15}O_2Br_2$	Bromalbornylate 1525.
$C_{12}H_{15}O_2N_2$	Nitromethylbutylbenzimidazol 1191.	$C_{12}H_{20}O_4N_2$	Körper aus Cantharidin und Aethylendiamin 1580.
$C_{12}H_{15}O_3N$	Eugenollessigsäureamid 1221.	—	Aethylendi- $\beta$ -amido-crotonsäuremethylester 942.
—	Isoeugenolglycolsäureamid 1310.	$C_{12}H_{20}O_6S_2$	Sulfosäure aus $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen. Salze 831.
$C_{12}H_{15}O_4N_2$	Trinitrobutylxylol 1085.	$C_{12}H_{21}O_3N$	Campherdimethylamin-säure 763.
$C_{12}H_{15}O_4N_2$	Trinitrophloroglucin-Triäthyläther 1081. 1082.	$C_{12}H_{22}ON$	Acetylmenthylamine 1547.
$C_{12}H_{16}ON_2$	N-Allylcyantrimethyl-dihydropyridon 1745. 1746.	—	Acetyl-i-amido-2-hexahydrocymol 1549.
$C_{12}H_{16}O_2N_2$	Diacetyl-o-amido- $\alpha$ -phenyläthylamin 1867.	$C_{12}H_{25}O_{10}N$	Lactosamin 868.
—	p-Aethoxymethylphenylpyrazolidon 1701.	$C_{12}H_{26}ON_2$	Lauramidoxim 928.
—	p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon 1701.	$C_{12}H_{27}O_3B$	Triisobutylborsäureester 29.
$C_{12}H_{16}O_3N_2$	Acetamidotolylurethan 1127.	— 12 IV —	
$C_{12}H_{16}O_4N_2$	p-Diamidoterephthalsäure-diäthyläther 1356.	$C_{12}H_6O_2NCl$	Chlor-oxyphenoxazon 1836.
$C_{12}H_{16}O_5N$	Dinitrobutylphenoläthyläther 1190.	$C_{12}H_6O_4Cl_2Br_2$	Dichlordibromchinhydrone 1508.
$C_{12}H_{16}O_5N_2$	Gluco-o-diamidobenzol 1158.	$C_{12}H_6O_3N_2S_2$	Thionylbenzidin 1105.
—	Benzimidazolderivat aus o-Phenylendiamin und Traubenzucker 1158.	$C_{12}H_6O_4N_4S_2$	Thionyldiamidazo-benzol 1104.
$C_{12}H_{17}ON$	Acetylcarvacrylamin 1193.	$C_{12}H_6O_3NCl_3$	Chloralnitroso- $\beta$ -naphtol 826.
—	Dimethyltetrahydronaphylalkin 1038.	$C_{12}H_6O_4N_2Cl$	Hydrazochlorcitrazin-säure. Phenylhydrazinsalz 983.
—	Methyl-o-cymylketoxim 1450.	$C_{12}H_6O_4S_8Cl_2$	Phenylsulfiddisulfosäurechlorid 1198.
—	o-Cymylacetamid 1451.	$C_{12}H_6ON_2Cl$	o-Chlorbenzolazophenol 1931.
$C_{12}H_{17}O_3N$	p-Nitrothymoläthyläther 1189.	—	m-Chlorbenzolazophenol 1932.
—	Aethoxynitrocymol 1189.	—	p-Chlorbenzolazophenol 1932.
$C_{12}H_{17}O_4N$	Diäthylfisetoloxim 1449.	$C_{12}H_9ON_2S$	Thionylmonamidoazobenzol 1104.
$C_{12}H_{18}O_3N_2$	Base aus Cantharidin und Aethylendiamin 1580.	$C_{12}H_9O_3N_2Cl$	2-Nitro-5-chlordiphenylamin 1925.
$C_{12}H_{18}O_3S$	Hexylbenzolsulfosäure. Salze 1023.	$C_{12}H_9O_2ClS_2$	Phenylsulfid-sulfosäurechlorid 1198.
—	p-Isobutylxylolsulfosäure 1091.	$C_{12}H_9O_3N_2S$	m-Nitro-p-Oxyazobenzol-m-sulfosäure 1932.
$C_{12}H_{18}O_5N_2$	Metasaccharinsäure-Phenylhydrazid + $H_2O$ 788.		

$C_{12}H_9O_5N_2S$	m-Nitro-p-Oxyazobenzol-p-sulfosäure 1932.	$C_{12}H_{22}O_3NJ$	R-Ecgoninäthylester-jodmethylat 1644.
$C_{12}H_{10}ONCl_3$	Chloral-p-toluchinolin + $H_2O$ 1714.	$C_{13}$ -Gruppe.	
$C_{12}H_{10}O_2N_2Br$	$\beta$ -Naphthylazobromnitroäthan 1930.	$C_{13}H_{12}$	Diphenylmethan 1046.
$C_{12}H_{10}O_3N_2S$	Körper aus Amidoazimidobenzol und Diazosulfanilsäure 1923.	—	o-Phenyltolyl 1049.
$C_{12}H_{10}O_3ClP$	Diphenylphosphorsäurechlorid 1966.	—	p-Phenyltolyl 1049.
$C_{12}H_{10}O_3Br_2S$	1,4-Dibromnaphthalin-sulfosäureäthylester 1092.	$C_{13}H_{10}$	Iren 1441. 1442. 1443.
$C_{12}H_{10}O_4N_2S$	p-Oxyazobenzolsulfosäure 1932.	—	Ionen 1442. 1443.
—	p-Oxyazobenzol-m-sulfosäure 1932.	$C_{13}H_{20}$	Kohlenwasserstoff aus Dehydrophotosantonsäure 1369.
$C_{12}H_{10}O_4N_4S_2$	Nitroamidodiphenyldisulfid 1915.	— 13 II —	
$C_{12}H_{10}O_3N_2S$	Sulfanilinsäureazobrenzcatechin 1933.	$C_{13}H_8O_2$	Xanthon 1257. 1463. 1464.
$C_{12}H_{10}O_3N_4S$	m-Nitro-p-amidoazobenzol-m-sulfosäure 1932.	$C_{13}H_8O_3$	1-Oxyxanthon 1463. 1464.
—	m-Nitro-p-amidoazobenzol-p-sulfosäure 1932.	—	2-Oxyxanthon 1463.
$C_{12}H_{11}O_2NS$	Phenylsulfanilid 1123.	—	3-Oxyxanthon 1463. 1464.
$C_{12}H_{11}O_2NS_2$	Phenylsulfdisulfosäureamid 1198.	$C_{13}H_8O_4$	Körper aus Datisectin 1573.
$C_{12}H_{11}O_3NS$	Diphenylaminsulfosäure 1254.	$C_{13}H_7N$	Acridin 1814.
$C_{12}H_{12}O_3NCl$	Chininsäurechlormethylat 1808.	—	Phenanthridin 1822.
$C_{12}H_{12}O_3NJ$	Chininsäurejodmethylat 1808.	$C_{13}H_9Cl_3$	o-Chlorbenzophenonchlorid 1960.
$C_{12}H_{12}O_3NP$	Diphenylamidophosphorsäure 1966.	—	p-Chlorbenzophenonchlorid 1960. 1961.
$C_{12}H_{12}O_4N_2S$	$\alpha_1\alpha_2$ -Amidoacetnaphthalidmonosulfosäure 1144. — Salze 1145.	$C_{13}H_{10}O$	Benzophenon 1458.
$C_{12}H_{12}O_4ClBr$	Chlorbromterephthalsäure-Diäthyläther 1052.	$C_{13}H_{10}O_2$	Xanthydrol 1257.
$C_{12}H_{13}O_4N_3S$	Acetnaphthalidhydrazinsulfosäure 1145.	—	Methylenoxydiphenylenoxyd 612.
$C_{12}H_{12}O_3NCl_3$	Chloralcampherxim 825. 826.	—	Phenylbenzoat 1974.
$C_{12}H_{13}O_3NS$	Benzaldehyd-n-amylthionaminsäure 912.	$C_{13}H_{10}O_3$	Salol 1324.
$C_{12}H_{13}O_4NS$	Benzolsulfamidoacetal 1089.	—	Monobenzoylbrenzcatechin 1933.
$C_{12}H_{20}O_2NCl$	Anhydroecgoninäthylesterchlormethylat 1636.	—	Monobenzoylhydrochinon 1933.
$C_{12}H_{20}O_2NJ$	Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat 1636.	$C_{13}H_{10}O_4$	Gallobenzophenon 1458.
		$C_{13}H_{10}O_6$	Säure aus Heptylchlorid 632.
		$C_{13}H_{10}O_9$	Säure aus Rottlerin 1594. 1595. 1596.
		$C_{13}H_{10}N_2$	Phenylbenzimidazol 1703.
		—	$\alpha$ -Phenylbenzimidazol 1703. 1712.
		—	Carbodiphenylimid 70.
		—	Carbodiphenylimide 1120. 1947.
		$C_{13}H_{10}Cl_2$	Benzophenonchlorid 1959.
		$C_{13}H_{11}N_3$	$\beta$ -Phenphenyldihydrotriazin 1856.
		$C_{13}H_{12}O_4$	Methylendibrenzcatechin 1255.
		—	Dioxynaphthalincarbonsäureester 1341.
		—	Harz aus Kamala 1596.
		$C_{13}H_{12}O_5$	Ketophenylparaconsäureester 1404.
		$C_{13}H_{12}O_7$	Ionegenontricarbonsäure 1442.

$C_{13}H_{13}O_7$	Iregenontricarbonsäure 1441.	$C_{13}H_{16}N_2$	1-Phenyläthyl dimethylpyrazol 1689. 1690.
$C_{13}H_{12}O_8$	Triacetyl gallussäure 1390.	$C_{13}H_{16}O$	Aethyl-o-cymylketon 1451.
$C_{13}H_{12}N$	Benzylidenanilin 1106.	$C_{13}H_{16}O_2$	Amylphenolacetat 1198.
$C_{14}H_{12}N_2$	Benzaldehydhydrazon 1963. 1964.	$C_{13}H_{16}O_3$	Oxy-m-xylolecarbonsäure-diäthylester 812.
$C_{13}H_{12}N_4$	p-Diamidophenylbenzimidazol 1715.	$C_{13}H_{16}O_4$	Methenyldiacetessigester 731.
$C_{13}H_{13}N$	Phenyl-o-tolylamin 1098.	—	Methylsuccinylbernsteinsäureester 1021.
—	Phenyl-p-tolylamin 1097.	$C_{13}H_{16}O_7$	Salicin 1578.
—	Benzylanilin 1252. 1422.	$C_{13}H_{16}O_8$	$\alpha$ -Säure aus Santonsäure 1370.
—	Methyldiphenylamin 682. 1250. 1254.	—	$\beta$ -Säure aus Santonsäure 1370.
—	Benzhydrylamin 1108.	$C_{13}H_{16}O_9$	Tetracetylxylose 853.
—	o-Amidodiphenylmethan 1814.	—	Tetracetyl arabinose 853.
—	Diphenylcarbinamin. Nitrit 908.	$C_{13}H_{20}O$	Pseudojonon 1442.
$C_{13}H_{13}N_3$	Diphenylguanidin 1947.	—	Ionon 1442. 1443.
$C_{13}H_{14}O_3$	Ionogenonsäure 1442.	—	Iron 1441. 1443.
—	Benzalacetessigester 1690.	$C_{13}H_{20}O_3$	Camphocarbonsäures Aethyl 1702.
$C_{13}H_{14}O_4$	$\beta$ -Benzoyloxyisocrotonsäureester 732.	—	Digitosäure 1573.
—	Benzoylacetessigester 1690.	$C_{13}H_{20}O_4$	Diacetylglutarsäureester 734.
$C_{13}H_{14}O_5$	Phenylparaconsäureester 1404.	—	Methyldiacetessigester 1474.
—	Mekonindimethylketon 1404. 1405.	$C_{13}H_{22}O_3$	Hydrodigitosäure 1578.
—	Iregenondicarbonsäure 1441.	$C_{13}H_{22}O_4$	Essigsäureester des Glycerins $C_7H_{16}O_3$ 656.
—	$\beta$ -Methyltrioxymethylcumarin 1228. 1229. 1407.	$C_{13}H_{24}O_4$	Brassylsäure 708. 710.
$C_{13}H_{14}O_6$	Bianidrid der $\alpha$ -Säure aus Santonsäure 1370.	$C_{13}H_{20}N_2$	Tetrapropylmethylendiamin 915.
$C_{13}H_{14}O_8$	Säure aus Santonsäure 1370.	—	— 13 III —
$C_{13}H_{14}N_2$	Benzyl-o-phenylendiamin 1159.	$C_{13}H_6O_2N_2$	Nitrosocarbazocridon 1818.
—	Benzyl dimethylpyrimidin 1866.	$C_{13}H_6O_{12}N_8$	Hexanitrocarbanilid 1121.
—	o-Amidobenzylanilin 1843. 1847.	$C_{13}H_7ON$	Diphenylenimidoketon (Carbazocridon) 1817.
—	p-Tolyldimethylpyrimidin 1866.	$C_{13}H_5O_3Br_2$	m-m-Dibromsalicylsäure-Phenyläther 1316. 1318.
—	Phenyl-o-toluylendiamin 1901.	$C_{13}H_5O_3N_4$	Nitrophenylazimidosalicylsäure 1326.
—	$\alpha$ -Benzylphenylhydrazin 1955.	$C_{13}H_5O_7N_4$	Trinitrobenzanilid 1715.
$C_{13}H_{15}N_6$	o-Amidobenzylphenylhydrazin 1859.	$C_{13}H_5NCl$	m-s-Chlorphenanthridin 1822.
$C_{13}H_{16}O_3$	Trioxydehydroiren 1441.	—	m-s-Chloracridin 1816. 1817.
$C_{13}H_{16}O_4$	Isoeugenolglycolsäure-Methyläther 1310.	$C_{13}H_5ON$	Phenylindoxazen 1271. 1703. 1715. 1716. 1721.
$C_{13}H_{16}O_5$	m-Oxyvitinsäurediäthylester 1399. 1400.	—	Acridon 1816.
—	$\gamma$ -Phenoxypropylisobernsteinsäure 1751.	—	Phenanthridon 1821. 1822. 1823.
$C_{13}H_{16}O_7$	Monoanhydrid der $\alpha$ -Säure aus Santonsäure 1370.	$C_{13}H_5OCl$	Chlorbenzophenone 1459.
—	(6)-Aethoxycumalin-3, 5-dicarbonsäureester 1741.	—	o-Chlorbenzophenon 1960.
		—	p-Chlorbenzophenon 1960. 1961.
		$C_{13}H_5OBr$	Brombenzophenone 1459.
		$C_{13}H_5OJ$	o-Jodbenzophenone 1271.

$C_{15}H_9O_2N$	Methylnaphtalimid 1361.	$C_{15}H_{11}O_3N$	Pyridinacetobrenzcatechin 1213. 1448.
$C_{15}H_9O_3N$	o-Nitrobenzophenon 1459.	$C_{15}H_{11}O_3N_2$	o-Nitrobenzylphenyl-nitrosamin 1859.
—	m-Nitrobenzophenon 1459.	$C_{15}H_{11}O_4N$	Gallanilid + $H_2O$ 1391. 1392. 1393. 1394.
—	p-Nitrobenzophenon 1459.	$C_{15}H_{11}O_4N_2$	o-Nitrobenzyl-m-nitranilin 1864.
$C_{15}H_9O_3N$	Benzoylchinonoxim 1504.	$C_{15}H_{11}O_5N$	Nitro- $\beta$ -naphtolcarbon-säureäthyläther 1344.
$C_{15}H_9O_3Br$	Bromsalol 1325.	—	Benzoylcyanessigester-o-carbonsäure 1403.
$C_{15}H_9O_4N$	Phthalocyanessigäther 1402. 1403.	$C_{15}H_{11}O_5N_2$	Nitramidanilidosalicylsäure 1326.
$C_{15}H_9O_7N_2$	Dinitranilidosalicylsäure 1325.	$C_{15}H_{11}O_6N_2$	Oxydinitrophenylhydrazin-harnstoff 1185.
$C_{15}H_9N_8$	Benzenylamidothiophenol 1913.	—	Pierylmethyl-o-phenylen-diamin 1894.
$C_{15}H_9Cl_2Br$	o-Brombenzophenonchlorid 1960.	$C_{15}H_{11}O_6Br$	Triacetyl bromgallussäure 1396.
$C_{15}H_{10}O_3N_2$	o-Nitrobenzophenonoxim 1715. 1716.	$C_{15}H_{11}N_2Cl$	Benzaldehyd-m-chlorphenylhydrazon 1951.
—	p-Nitrobenzanilid 1715.	—	Benzaldehyd-p-chlorphenylhydrazon 1952.
$C_{15}H_{10}O_4N_2$	Dinitrodiphenylmethan 1085.	$C_{15}H_{12}ON_2$	Benzoylphenylhydrazin 1724. 1921.
—	Chinon-p-nitrotoluid 1502.	—	$\beta$ -Benzoylphenylhydrazin 1267.
$C_{15}H_{10}O_4N_4$	N-Methyldinitrodihydrophenazin 1894.	—	Diphenylharnstoff 764. 765.
$C_{15}H_{10}O_4N_6$	Dinitromethan - Bisazobenzol 643.	—	$\alpha$ -Benzoylphenylhydrazid 1954.
$C_{15}H_{10}O_6N_4$	Oxydinitrophenyl-phenylharnstoff 1185.	—	o-Amidobenzophenonoxim 1703.
$C_{15}H_{10}O_7N_2$	Dinitro- $\beta$ -naphtolcarbon-säureäthyläther 1344.	$C_{15}H_{12}ON_4$	Benzoylphenylbuzylen 1921.
$C_{15}H_{10}O_8Br_2$	Triacetyldibromgallussäure 1396. 1397.	$C_{15}H_{12}OS$	1, 4-Benzoyläthylthiophen 1677.
$C_{15}H_{10}NCl$	Benzanilidimidchlorid 1267. 1422. 1423.	$C_{15}H_{12}O_2N_2$	Protocatechualdehydphenylhydrazon 1437.
$C_{15}H_{10}N_2Cl$	$\beta$ -Phen-p-chlorphenyl-dihydrotriazin 1856.	—	o-Nitrobenzylanilin 1848.
$C_{15}H_{10}N_2Br$	$\beta$ -Phen-p-bromphenyldihydrotriazin 1857.	—	Amidophenylanthranilsäure 1815.
$C_{15}H_{11}ON$	Benzanilid 765. 1267.	—	p-Toluidinazohydrochinon 1834.
—	Benzylden-p-amidophenol 1104. 1177. 1183.	—	p-Toluidinazobrenzcatechin 1933.
—	o-Oxybenzylidenanilin 612.	—	Nitrotolylphenylamin 1901.
$C_{15}H_{11}O_2N$	Oxybenzyliden-o-amidophenol 1177.	$C_{15}H_{12}O_3N_2$	m-Acetamido-o-methylchinolin-ana-carbonsäure 1794.
—	o-Oxybenzyliden-p-amidophenol 1184.	—	4-Benzalpyrazolon-3-carbonsäureäthylester 1694.
—	Phenylanthranilsäure 1816.	$C_{15}H_{12}O_4N_2$	1-Phenyl-3, 5-pyrazoldicarbonsäuremethylester 1693.
—	o-Nitrodiphenylmethan 1814.	—	1-Phenyl-4, 5-pyrazoldicarbonsäuremethylester 1693.
—	Benzylchinonoxim 1504.		
—	Benzoyl-m-amidophenol 1178.		
—	Cinnamenylcyanacrylsäure-Methyläther 1303.		
$C_{15}H_{11}O_2N$	$\alpha$ -Naphthursäure 1747.		
—	$\beta$ -Naphthursäure 1747.		
—	Anilidosalicylsäure 1325.		
—	1-4-Phenylpyridoncarbon-säuremethylester 781.		

$C_{12}H_{12}N_2S$	Thiocarbanilid 1842.		pyrazolon-carbonsäure 1701.
$C_{18}H_{14}N_4S$	Diphenylsulfocarbazon 1958.	$C_{19}H_{14}N_3Cl$	o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin 1860.
—	Diphenylsulfocarbazon 1724.	$C_{18}H_{14}N_3Br$	o-Amidobenzyl-p-bromphenylhydrazin 1860.
$C_{12}H_{12}ON$	Methoxydiphenylamin 1254.	$C_{12}H_{14}N_4S$	Diamidodiphenylthioharnstoff 1161.
$C_{18}H_{18}O_2N$	Pr-1 <sup>n</sup> -2, 3-Allylmethylindolcarbonsäure 1956.	$C_{18}H_{15}O_2N$	o-Methoxy-m-ana-dimethyl- $\gamma$ -hydroxychinaldin + 2 H <sub>2</sub> O 1188.
—	o-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther 1802.	$C_{18}H_{15}O_2N_3$	Acetamidoantipyrin 1700.
—	m-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther 1802.	$C_{12}H_{15}O_2N_3$	Cyanacetylphenocoll 1182.
—	p-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther 1802.	$C_{18}H_{15}O_2N$	Benzyleitraminsäure 1130.
$C_{18}H_{18}O_2N_2$	Nitrobutylbenzimidazol 1191.	$C_{18}H_{16}O_2N_3$	p-Aethoxyantipyrin 1701. 1702.
$C_{12}H_{12}O_3N_2$	Diamidoanilidosalicylsäure 1926.	—	$\alpha$ ,m-Dimethylbenzimidazol- $\beta$ -glycinäthyläther 1704.
$C_{12}H_{12}O_4N$	Körper a. Anilinomethylenglutaconsäuremonomethylester 781.	$C_{18}H_{16}O_4N_2$	Phenylhydrazon des Oxal-essigsäureäthylmethyl-ester 738.
—	Anilinomethylenglutaconsäuremonomethylester 781.	$C_{18}H_{17}O_4N$	Dimethylpyridindicarbon-säureester 731.
$C_{12}H_{12}O_4N_2$	Dinitrobutylanilin 1190.	$C_{18}H_{17}O_5N$	$\alpha$ -Aethoxyl- $\alpha$ -oxydinicotin-säureester 1743.
$C_{18}H_{18}O_4Cl$	o-Chlorbenzylacetessig-ester 1721.	$C_{18}H_{17}O_5N$	Tetraacetyl-arabinsäure-nitril 862.
$C_{12}H_{12}O_5N$	Benzyleitrimid 1130.	$C_{18}H_{16}O_2N_2$	Dihydro-p-äthoxyanti-pyrin 1701. 1702.
$C_{18}H_{18}O_5Br$	Brommekonindimethylketon 1405.	$C_{12}H_{16}O_2N$	Benzylidenamidoacetal 1830. 1832.
$C_{12}H_{12}O_7N$	Triacetyl-gallamid 1391.	—	Benzalacetalamin 819.
$C_{12}H_{12}N_2Cl$	Chlorid aus Benzoyldipropionitril 1008.	$C_{18}H_{16}O_2N$	Benzoylacetalamin 818.
$C_{18}H_{18}N_2Br$	o-Amidobenzyl-p-brom-anilin 1849. 1863.	—	Benzoylamidoacetal 1832.
$C_{12}H_{12}N_2S$	Diphenylthiosemicarbazid 1724.	$C_{18}H_{20}O_2N_2$	Hexylphenylharnstoff 655.
$C_{18}H_{14}ON_2$	Acetamido- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethyl- $\epsilon$ -chinolin 1796.	$C_{18}H_{20}O_2N_2$	Acetalylphenylharnstoff 1112.
—	Benzoyldipropionitril 1008.	$C_{18}H_{20}O_2N_2$	Diäthyl-oxyazoxazindicarbon-ester 740.
—	Isobenzoyldipropionitril 1009.	$C_{18}H_{20}NJ$	$\alpha$ - $\beta$ -Dimethyltetrahydrochinolinjodmethylat 1778.
$C_{18}H_{14}ON_4$	Triamidobenzanilid 1715.	$C_{18}H_{20}N_2S$	Dipropylphenylthioharnstoff 1118.
$C_{18}H_{14}O_2N_2$	o-Aethoxy-ana-acetyl-amidochinolin 1799.	—	Hexylphenylthioharnstoff 655.
—	p-Aethoxy-ana-acetyl-amidochinolin 1799. 1800.	$C_{18}H_{21}ON$	Ironoxim 1441.
$C_{18}H_{14}O_3N_2$	Phenylmethylpyrazolon-carbonsäureester 1698.	$C_{18}H_{21}O_2N$	Benzylacetalamin 819.
—	Acetylphenylmethyl-o-piperazon 1944.	—	Trimethyloxytetrahydro-naphthylammoniumhydroxyd 1039.
$C_{18}H_{14}O_4N_2$	4-Phenylpyrazolin-3,5-dicarbon-säuremethylester 1687.	$C_{18}H_{21}O_2N_2$	Essigsäures Hydrazon des Amidovaleraldehyds 1749.
—	p-Aethoxyphenylmethyl-	$C_{18}H_{24}N_2S$	Allylcampheylsulfoharnstoff 922.

$C_{10}H_{25}ON$	Propionylmenthylamine 1547.	$C_{13}H_{15}O_3N_2S$	Nitrotolylphenylamin-sulfosäure 1900. 1901.
$C_{12}H_{27}O_2N$	13-Aminotriakaidekan-säure 712. — Salze 713.	$C_{13}H_{15}N_3ClS$	m-Chlorphenylphenyl-thiosemicarbazid 1951.
— 13 IV —			
$C_{15}H_7O_3NBr_2$	Benzoyldibromchinon-oxim 1505.	$C_{13}H_{15}ON_2S$	$\beta$ -Naphthylsulfurethan 1201.
$C_{15}H_5O_3NCl$	Benzoyl- $\alpha$ -chlorchinon-oxim 1505.	$C_{13}H_{15}O_2NS$	Phenylsulfonmethyl-anilid 1123.
—	Benzoyl- $\beta$ -chlorchinon-oxim 1505.	—	p-Tolylsulfanilid 1123.
$C_{15}H_5O_3NCl_2$	Benzoylchinonoximidichlorid 1504.	$C_{13}H_{14}O_2NBr$	Chininsäurebromäthylat 1808.
$C_{15}H_{10}ONBr$	o-Brombenzophenon-oxim 1721.	$C_{13}H_{21}O_3NS$	Dipropyltoluidinsulfosäure + 2 $H_2O$ 1132.
$C_{15}H_{10}ONJ$	o-Jodbenzophenonoxim 1271.	C <sub>14</sub> -Gruppe.	
—	o-Jodbenzoesäureanilid 1271.	$C_{14}H_{10}$	Phenanthren 1556. 1557.
$C_{15}H_{10}ON_4S_2$	Thionyl- $\psi$ -diphenyl-sulfocarbazon 1958.	—	Anthracen 1042. 1046. 1047. 1207. 1517.
$C_{15}H_{10}O_2NBr$	Bromsalicylsäureanilid 1325.	—	Tolan 1938.
$C_{15}H_{10}O_2N_2S$	Pseudosaccharinanilid 1283.	$C_{14}H_{12}$	Stilben 1043. 1044. 1073. 1074. 1216. 1308. 1938.
—	o-Cyanbenzolsulfanilid 1282. 1283.	—	Anthracendihydrür 1207.
$C_{15}H_{10}O_2N_2Cl$	o-Chlor-nitrobenzaldehydphenylhydra-zon 1721.	—	Toluylen 1938.
$C_{15}H_{10}O_2N_2Cl$	o-Nitrobenzyl-p-chlorphenylnitrosamin 1860.	$C_{14}H_{14}$	Dibenzyl 1047. 1938.
$C_{15}H_{10}O_2N_2Br$	o-Nitrobenzyl-p-bromphenylnitrosamin 1680.	—	Asym. Diphenyläthan 1034. 1047.
$C_{15}H_{11}ONS$	Thionylbenzhydrlamin 1108.	$C_{14}H_{22}$	Dibutylbenzol 1023.
—	Carbamidothionaphtol-äthyläther 1201.	— 14 II —	
$C_{15}H_{11}ON_2J$	o-Jodbenzoylphenylhydrazid 1271.	$C_{14}H_9O_2$	Anthrachinon 610. 1042. 1517. 1519.
$C_{15}H_{11}OBrS$	Benzoyläthylbromthiophen 1677.	—	Phenanthrenchinon 1190. 1469. 1876. 1877.
$C_{15}H_{11}O_2NCl_2$	Benzoylchinonoximidichlorid 1504.	$C_{14}H_9O_3$	m-Oxyanthrachinon 1593.
$C_{15}H_{11}O_2NBr_2$	Benzoylchinonoxim-dibromid 1504.	$C_{14}H_9O_4$	Alizarin 165. 609. 1518. 1592. 1593.
$C_{15}H_{11}O_2N_2Cl$	o-Nitrobenzyl-p-chloranilin 1849. 1862.	—	Chinizarin 610.
$C_{15}H_{11}O_2N_2Br$	o-Nitrobenzyl-p-bromanilin 1843. 1863.	—	Purpuroxanthin 1593.
$C_{15}H_{11}O_2NS$	Benzoyläthylnitrothiophen 1677.	—	Anthrarufin 1520.
$C_{15}H_{13}ON_4S_2$	Thionyl- $\psi$ -diphenylcar-bazin 1958.	$C_{14}H_9O_3$	Purpurin 1593.
		—	Flavopurpurin 1520.
		—	Anthrapurpurin 1518. 1520.
		—	Oxychryszazin 1520.
		$C_{14}H_9O_6$	Alizarinbordeaux 1519. 1521.
		$C_{14}H_9O_7$	Pentaoxyanthrachinon 1520.
		$C_{14}H_9O_8$	Hexaoxyanthrachinone 1519.
		$C_{14}H_8Cl_2$	Di-o-dichlortolan 1053. 1054.
		—	Dichloranthracen 1519.
		$C_{14}H_8Cl_4$	Di-o-dichlortolandichloride 1053.
		$C_{14}H_8Br_2$	Dibromanthracen 1519.
		$C_{14}H_8Cl_3$	Di-o-dichlormonochlorstilben 1054.
		$C_{14}H_{10}O$	Anthrol 1207.
		—	Körper aus Phenanthren-chinon und HJ 1469.
		$C_{14}H_{10}O_2$	Benzil 1190. 1461. 1462. 1469. 1740. 1876. 1961.

$C_{14}H_{10}O_2$	o-Benzoylbenzoesäure 1836.	$C_{14}H_{10}O_4$	Dimethylparacotoin 1582.
—	1337.	$C_{14}H_{12}N_2$	Benzalazin 1988.
—	p-Benzoylbenzoesäure 1306.	—	$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylphenanthrolin 1796.
—	Benzoësäureanhydrid 765.	—	Tolazon (Ditolylazon) 1840.
—	1261	—	$\alpha$ -Phenyl-m-Methylbenzimidazol 1712.
—	2-Oxyxanthonmethyläther 1465.	$C_{14}H_{12}N_4$	Diphenyldihydrodrotetrazin 1904. 1905.
—	3-Oxyxanthonmethyläther 1465.	—	Isodiphenyldihydrodrotetrazin 1904.
—	4-Oxyxanthonmethyläther 1465.	$C_{14}H_{12}Br_2$	Stilbendibromid 1022.
—	Benzoyl-p-oxybenzaldehyd 1433.	$C_{14}H_{12}S_2$	Ditolylendisulfid 1914.
—	Disalicylaldehyd 1427.	$C_{14}H_{12}N$	Dihydroanthramin 1208.
—	Benzoylsalicylaldehyd 1432.	—	Dihydromesocanthramin. Nitrit 908.
$C_{14}H_{10}O_4$	p-Oxybenzoylbenzoesäure 1380.	—	Benzyliden-p-toluidin 1856.
—	1, 3-Isocuxanthonmonomethyläther 1464.	$C_{14}H_{12}N_2$	Amidomethylphenylbenzimidazole 1162.
—	Acetylnaphthaldehydsäure 1516.	—	3-(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolin 1864. 1865.
—	Benzoylsuperoxyd 294.	—	$\beta$ -Phenbenzyldihydrotriazin 1857.
$C_{14}H_{10}O_2$	Tannin + 2 H <sub>2</sub> O 56. 1397.	—	$\beta$ -Phen-p-tolyldihydrotriazin 1856.
$C_{14}H_{10}N_4$	Diphenyltetrazin 1905.	$C_{14}H_{14}O$	Benzoin 1937.
$C_{14}H_{10}Cl_2$	Di-o-dichlorstilben 1054.	$C_{14}H_{14}O_2$	3, 3'-Dimethyl-2-aceto-1,1'-dinaphthol 1223.
—	Diphenyldichloräthylen 1032.	—	Dimethylenoxydiphenyloxyd 667.
$C_{14}H_{10}Cl_4$	Di-o-dichlorstilbendichlorid 1054.	$C_{14}H_{14}O_3$	Cotogenin 1581.
—	Diphenyltetrachloräthan 1032.	$C_{14}H_{14}N_2$	p-Azotoluol 1079.
$C_{14}H_{11}O_2$	$\alpha$ - u. $\gamma$ -Benzilmonoxim 605. 606.	—	$\beta$ -Phenyltetrahydrochinazolin 1847.
$C_{14}H_{11}N$	Anthramin 1207. 1208.	—	Phenyltetrahydrochinazolin 1853.
—	$\alpha$ -Phenylindol 1736.	—	3-(n)-Phenyltetrahydrochinazolin 1864.
—	Diphenyllessigsäurenitril 1299.	—	Aethenyldiphenylamidin 1706.
$C_{14}H_{11}Cl_3$	Diphenyltrichloräthan 1074.	$C_{14}H_{14}N_4$	Diamidotolazon 1840. 1841.
$C_{14}H_{11}Br$	Bromstilben 1308. 1309.	—	Dibenzonylhydrazidin 1903. 1904.
$C_{14}H_{13}O$	Desoxybenzoin 1043. 1444. 1466. 1467. 1469. 1491. 1495.	—	Glyoxalphenylosazon 818.
—	Dihydroanthranol 1207.	—	Glyoxalosazon 1950.
—	Phenyl-p-tolyketon 1306.	$C_{14}H_{13}N$	Benzyl-o-toluidin 1138.
$C_{14}H_{12}O_2$	p-Tolylphenylketon 1960.	—	Di-p-tolylamin 1098.
—	Benzoin 1460. 1461. 1462. 1468. 1488. 1721. 1722. 1739. 1893.	—	Aethyldiphenylamin 1254.
—	p-Dioxystilben 1077. 1435.	—	Sym. Diphenyläthylamin 1963.
—	$\alpha$ -o-Dioxystilben 1434.	—	Dibenzylamin 1127. 1133.
—	$\beta$ -o-Dioxystilben 1433. 1434.	—	Methylbenzylanilin 1132. 1251.
—	Diphenyllessigsäure 1299.	$C_{14}H_{13}N_2$	m-Amidophenyltetrahydrochinazolin 1865.
—	Anisylphenylketon 1959. 1960.	—	Diazoamidotoluol 1924.
$C_{14}H_{13}O_2$	o-Kresalol 1329.		
—	m-Kresalol 1329.		
—	p-Kresalol 1329.		
—	Benzilsäure 1299.		



$C_{14}H_{16}O_4$	Essigäther des Tetrahydronaphtylenglycols 1037.	$C_{14}H_7O_4N$	Mononitroanthrachinon 1522.
—	Benzalmalonsäureester 759.	$C_{14}H_7O_6N$	$\alpha$ -Nitroalizarin 1522.
—	Tetrahydronaphtalsäuredimethylester 612.	$C_{14}H_7O_6N_2$	1, 4'-Dinitroanthrachinonmonoxim 1720.
—	Phenacylacetessigester 1690. 1691.	$C_{14}H_8O_3Cl_2$	o-Chlorbenzoësäureanhydrid 1269.
$C_{14}H_{16}N_2$	Tolidin 1161. 1166. 1167.	—	m-Chlorbenzoësäureanhydrid 1269.
—	o-Tolidin 195. 1079. 1809. 1840.	—	p-Chlorbenzoësäureanhydrid 1269.
—	Hydrazotoluol 195.	$C_{14}H_8O_3Br_2$	o-Brombenzoësäureanhydrid 1269.
—	o-Hydrazotoluol 1079.	—	m-Brombenzoësäureanhydrid 1269.
—	p-Hydrazotoluol 1161.	—	p-Brombenzoësäureanhydrid 1269.
—	o-Amidoditolyamin 1160. 1161.	$C_{14}H_8O_4N_2$	Amidonitroanthrachinon 1522.
—	o-Amido-m-p-ditolyamin 1513.	$C_{14}H_8O_4Br_2$	Dibrom-p-oxo-o-benzoylbenzoësäure 1381.
—	o-Amido-p-ditolyamin 1147.	$C_{14}H_8O_5J_2$	Jodosobenzoësäureanhydrid 1270. 1271.
—	o-Amidobenzyl-p-toluidin 1844. 1848.	$C_{14}H_8O_6N_2$	$\beta$ -Dinitrodiphenssäure 1025.
—	o-Amidodibenzylamin 1851.	$C_{14}H_8O_6N_2$	Phentriazylphenylketon 1728.
—	Aethylendiphenyldiamin 1891.	$C_{14}H_9O_2N$	Benzoylsalicylnitril 1494.
—	o-o-Diamidoditoly 1740.	—	Phtalanil 1337.
$C_{14}H_{16}N_6$	Cyanphenylhydrazin (Diamidrazon) 1727. 1729.	—	o-Benzoylbenzoësäureoximanhydrid 1336. 1337.
$C_{14}H_{17}N_3$	o-Amidobenzyl-p-tolyhydrazin 1860.	$C_{14}H_9O_4N$	Amidoalzarine 1250.
$C_{14}H_{18}O_3$	Colaroth 989.	—	$\alpha$ -Amidoalzarin 1518.
$C_{14}H_{18}O_3$	$\beta$ -Methyltetraoxymethylzimmtsäuren 1229. 1408.	—	$\beta$ -Amidoalzarin 1517. 1518.
$C_{14}H_{18}O_{12}$	Tetraacetyl Schleimsäure 802.	—	o-Nitrobenzil 1719.
$C_{14}H_{20}O$	Keton aus Heptylchlorid 632.	$C_{14}H_{10}ON_2$	Dibenzenyloxim 1483. 1484. 1485.
—	Propyl-o-cymylketon 1451.	—	$\beta$ -Benzoylbenzimidazol 1713.
$C_{14}H_{22}O$	Körper aus Aceton und $H_2SO_4$ 1030.	$C_{14}H_{10}OCl_2$	Chlorobenzil 1961.
$C_{14}H_{22}O_3$	Tetraäthylphloroglucin 1225.	$C_{14}H_{10}O_2N_2$	Dinitrosstilben 1083.
—	Desoxydigitogensäure 1573.	—	Methylphenazoncarbon-säure 1841.
$C_{14}H_{22}O_4$	Digitogensäure 1573.	—	Phenyldiketotetrahydrochinazolin 1853.
$C_{14}H_{22}O_6$	Aethylidendiacetessigester 1474.	—	Phtalylphenylhydrazin 1958.
$C_{14}H_{22}O_8$	Aethantetracarbonsäureester 193.	$(C_{14}H_{10}O_4S)_x$	Polym. Benzoylthio-p-oxobenzaldehyd 1433.
—	Propyldiacetyl tartrat 64.	$C_{14}H_{10}O_4N_2$	o-Nitrobenzilmonoxime 1719. 1720.
$C_{14}H_{24}O_4$	o-Camphersäureäthylester 768. 769.	—	p-Dinitrostilben 1083.
$C_{14}H_{24}O_5$	Oxaleessigsäureamylester 738.	—	Azobenzoësäuren 1272. 1273.
$C_{14}H_{26}O_4$	Körper aus Diäthylmalonsäure 745.	$C_{14}H_{10}O_4S_2$	Thiosalicylsäure 1327.
$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure 680. 693. 1441.	$C_{14}H_{10}O_4S_2$	Benzoësäuresulfon 1235.
—	— 14 III —	$C_{14}H_{10}O_{12}N_6$	Hexanitrodiphenyläthylendiamin 1101.
$C_{14}H_8O_6N_2$	o-Dinitroanthrachinon 1522.		
—	1, 4'-Dinitroanthrachinon 1720.		

$C_{14}H_{10}Cl_2Br_2$	Diphenyldichlordibrom- äthan 1032.		hydrochinazolin 1862. 1868.
$C_{14}H_{11}ON$	n-Methylphenanthridon 1822. 1823.	$C_{14}H_{11}N_2Br$	3-(n)-p-Bromphenyldi- hydrochinazolin 1863.
—	n-Methylacridon 1816.	$C_{14}H_{13}ON_2$	Phenylketotetrahydro- chinazolin 1853.
$C_{14}H_{11}ON_2$	$\beta$ -Phenbenzoyldihydro- triazin 1858.	$C_{14}H_{12}OCl_2$	Anisylphenylketonchlorid 1267. 1960.
—	Hydrazonanhydrid der $\alpha$ -Acetopyridin- $\beta$ -car- bonsäure 1804.	$C_{14}H_{12}O_2N_2$	Oxanilid 1121. 1484.
—	n-Phenyl-phenylimidoxy- biazolin 1723. 1724.	—	$\alpha$ -Benzildioxim 1484.
—	Benzolazoindoxyl 1331.	—	$\beta$ -Benzildioxim 1484.
$C_{14}H_{11}OCl$	Diphenyllessigsäurechlorid 1299.	—	$\gamma$ -Benzildioxim 1484. 1485.
$C_{14}H_{11}OBr$	Desylbromid 1736.	—	Tolazondioxyd 1840.
$C_{14}H_{11}O_2N$	$\alpha$ -Benzilmonoxim 1479. 1480. 1481. 1483. 1484.	—	Asym. Diphenyloxamid 977.
—	$\beta$ -Benzilmonoxim 1479. 1480. 1481.	—	Phenylbenzoylharnstoff 1485.
—	$\gamma$ -Benzilmonoxim 1483. 1484.	—	Benzoylameisensäureani- lidoxim 1483.
—	Benzoylameisensäure- anilid 1483.	—	Isodibenzoylhydrazin 1904.
—	Aethylnaphtalimid 1361.	$C_{14}H_{12}O_2N_2$	o-Oxyphenylglyoxylsäure- phenylhydrazon 1026.
$C_{14}H_{11}O_2Cl_2$	Di-p-oxyphenyltrichlor- äthan 1076.	—	p-Nitrobenz-p-toluid 1162.
$C_{14}H_{11}O_2N$	o-Nitrodesoxybenzoin 1718.	—	o-Nitrodesoxybenzoinoxim 1718.
—	p-Nitrodesoxybenzoin 1719.	—	p-Nitrodesoxybenzoinoxim 1719.
—	o-Benzoylbenzoesäureoxim 1337.	$C_{14}H_{12}O_3Br_2$	Dimethylacetodinaphtol- dibromid 1224.
—	Phtalanilsäure 1337.	$C_{14}H_{12}O_4N_2$	$\beta$ -Diamidodiphenensäure 1025.
—	Oximidobenzoylsalicyl- aldoxim 1424. 1425.	—	Hydrazobenzoësäuren 1272. 1273.
—	Phenolbenzoylsalicyl- aldoxim 1425.	—	a, m-Nitro-p-anilido-o-to- luylsäure 1295.
—	Benzoylanthranilsäure 1777.	—	o-o-Dinitroditolyl 1840.
—	Diphenyloxamsäure + $H_2O$ 977.	—	Dinitrodibenzyl 1083.
—	Dibenzhydroxamsäure 1266.	$C_{14}H_{12}O_4N_4$	N-Aethyl-dinitrodihydro- phenazin 1894.
$C_{14}H_{11}O_4N$	Benzoyl-m-nitro-o-kresol 1186.	$C_{14}H_{12}O_5N_4$	o-Azonitrotoluolnitrokresol 1186.
$C_{14}H_{11}O_4N_2$	Carbanilido-o-nitrobenz- antialdoxim 1416.	—	p-Azonitrotoluolnitrokresol 1186.
—	Carbanilido-o-nitrobenz- synaldoxim 1416.	$C_{14}H_{12}O_6N_6$	Tetranitrodiphenyläthy- lendiamin 1100.
—	Carbanilido-m-nitrobenz- antialdoxim 1430.	$C_{14}H_{12}O_6Br_2$	Triacetyl-dibromgallus- säuremethylether 1396.
—	o-Nitrobenzildioxim 1719.	$C_{14}H_{12}N_2S$	Phenylthiotetrahydro- chinazolin 1853.
$C_{14}H_{11}O_5N$	p-Nitrobenzoylguaicol 1280.	$C_{14}H_{12}N_2S_2$	Dithiooxanilid 1121.
$C_{14}H_{11}O_5N_2$	o-Nitrobenzylformyl-m-ni- tranilin 1864.	$C_{14}H_{12}N_4S$	Triazolbase aus Hydrazin- dicarboethiodiphenyl- amid 1735.
—	p-Nitrobenz-m-nitro-p-to- luid 1162.	$C_{14}H_{13}ON$	Benzoylbenzaldoxim 1137.
$C_{14}H_{11}N_2Cl$	3-(n)-p-Chlorphenyldi-	—	Benzoyl-p-toluid 1267.
		—	Diphenyllessigsäureamid 1299.
		—	Benzylbenzamid 1417. 1418.

$C_{14}H_{18}ON$	Benzsyaldoxim-N-benzyl-äther 1418. 1419. 1420. 1421. 1422.	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Nitrosamin des p-Aethoxydiphenylamins 1926.
—	Phenanthridinmethylhydroxyd 1823.	—	p-Nitrosoäthoxydiphenylamin 1926.
—	o-Toluylanilid 765.	—	Nitroso- $\alpha$ -dibenzylhydroxylamin 1135. 1136.
$C_{14}H_{18}ON_2$	Körper aus o-Amidobenzylphenylhydrazin und Phosgen 1860.	—	Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylaminbenzylester 1135. 1136.
—	Benzoylamidrazon 1729.	—	o-Nitrodibenzylamin 1851.
—	$\beta$ -Phen-p-anisyldihydrotriazin 1857.	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Oxalendianilidoxim 1121. 1122.
—	Benzoylbenzenylhydrazidin 1904.	—	Oxaniliddioxim 1007.
$C_{14}H_{18}O_2N$	$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin 1419. 1421.	$C_{14}H_{14}O_2S$	Ditolylsulfon 1234.
—	$\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin 1419. 1421. 1427.	—	p-Ditolylsulfon 1024.
—	o-Oxybenzyliden-p-anisidin 1184.	$C_{14}H_{14}O_2N_2$	2-Nitro-4'-äthoxydiphenylamin 1925.
—	Cinnamenylcyanacrylsäure-Aethyläther 1303.	—	2-Nitro-5-äthoxydiphenylamin 1925.
—	Benzylsalicylamid 1426.	—	m-Acetamido-o-methylchinaldin-ana-carbonsäure 1794.
—	o-Oxybenzylbenzamid 1858.	$C_{14}H_{14}O_4N_4$	Di-o-nitrodiphenyläthylen-diamin 1100.
$C_{14}H_{18}O_2N_2$	Phenylloxaminsäurephenylhydrazid 1945.	—	Di-p-nitrodiphenyläthylen-diamin 1100.
—	$\alpha$ -Benzoylphenylsemicarbazid 1954.	—	m-Dinitro-o-tolidin 1840.
—	Formylamidodiphenylharnstoff 1724.	$C_{14}H_{14}O_4S_2$	Aethylendiphenylsulfon 1086. 1198.
$C_{14}H_{18}O_3N$	Anilidoacetobrenzcatechin 1212. 1448.	$C_{14}H_{14}O_6S$	Dioxyditolylsulfon 1234.
—	p-Amidobenzoylguaicol 1280.	$C_{14}H_{14}NCl$	o-Chlorbenzyl-p-toluidin 1856.
—	Phenylmethylacetylpyridonon 784.	—	Dibenzylchloramin 1097.
$C_{14}H_{18}O_3N_2$	o-Nitrobenzyl-p-tolynitrosamin 1860.	$C_{14}H_{14}N_4S_2$	Hydrazindicarbonthiodiphenylamid 1735.
—	Diphenyloxybiuret 918.	$C_{14}H_{18}ON$	Aethoxydiphenylamin 1254.
$C_{14}H_{18}O_4N$	Gallo-p-toluid + 2 H <sub>2</sub> O 1394.	—	p-Aethoxydiphenylamin 1926.
—	Gallochloracetophenonanilid 1459.	—	$\beta\beta$ -Dibenzylhydroxylamin 1135.
$C_{14}H_{18}O_5N$	Benzoylcyanessigester-o-carbonsäuremethyl-ester 1403.	$C_{14}H_{18}ON_2$	$\alpha$ -Phenylglycinyphenylhydrazid 1730. 1954.
$C_{14}H_{18}N_2S$	Thioharnstoff aus o-Amidobenzylphenylhydrazin 1860.	—	$\alpha$ -Phenylhydrazidoacetanilid 1954.
$C_{14}H_{14}ON_2$	p-Azoxytoluol 1079.	—	$\alpha$ -Phenylhydrazinacetanilid 1955.
—	Amidotoluchinonmono-p-tolylimid 1511.	—	$\beta$ -Phenylhydrazidoacetanilid 1954.
—	Salicylaldehyd-as-methylphenylhydrazon 1966.	$C_{14}H_{18}O_4N$	p-Toluidinomethylenglutaconsäuremonomethylester 781.
—	Benzoinhydrazin 1937.	—	Anilinomethylenglutaconsäuredimethylester 780.
—	Benzolazophenetol 1926.	$C_{14}H_{18}ON_2$	o-Amidobenzyl-p-anisidin 1850.
		—	2-Amido-4'-äthoxydiphenylamin 1925.

$C_{14}H_{16}ON_2$	2-Amido-5-äthoxydiphenylamin 1925.	$C_{14}H_2O_6Br_2S_2$	Bromisodithiosalicylsäure 1327.
—	4-Amido-4'-äthoxydiphenylamin 1926.	$C_{14}H_2ON_2Cl$	3-(n)-p-Chlorphenyl-4-ketodihydrochinazolin 1863.
—	p-Äthoxy-p-amidodiphenylamin 1926.	$C_{14}H_2ON_2Br$	3-(n)-p-Bromphenyl-4-ketodihydrochinazolin 1864.
$C_{14}H_{16}O_2N_2$	Dianisidin 1166. 1167.	$C_{14}H_2O_6N_2Cl_2$	Dinitro-di-oxyphenyltrichloräthan. Salze 1076.
$C_{14}H_{16}O_4N_2$	Körper aus Äthyldioxy-pyridin 1760.	$C_{14}H_{16}ONCl$	Körper aus $\alpha$ -Benzilmomonoxim u. $PCl_5$ 1483.
—	Caffearin 1651.	$C_{14}H_{10}O_2N_2S_2$	Thionyldiamidostilben 1105.
$C_{14}H_{16}O_3N_2$	Diacetyl- $\alpha$ -diisonitrosoanthol 1195.	$C_{14}H_{10}O_4Cl_2Al_2$	Körper aus Benzoylchlorid 1975.
—	Diacetyl- $\beta$ -diisonitrosoanthol 1196.	$C_{14}H_{10}O_3N_2S_2$	Dinitrosostilbendisulfosäure 1084.
$C_{14}H_{18}N_2Hg$	p-Quecksilbermethylanilin 1971.	$C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$	Dinitrostilbendisulfosäure 1084.
$C_{14}H_{18}O_2N_2$	Diacetyltetrahydrodimethylphenmiazin 1869.	$C_{14}H_{11}ON_2Br$	p-Bromphenylketotetrahydrochinazolin 1854.
$C_{14}H_{18}ON$	Urethan des Suberols 833.	$C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$	o-Chlorbenzolzaphenylacetat 1932.
$C_{14}H_{20}O_3N_2$	Acetylnicotin 1774. 1775.	—	m-Chlorbenzolzaphenylacetat 1932.
—	Diacetyldiäthylamidomoxylbenzol 1226.	—	p-Chlorbenzolzaphenylacetat 1932.
$C_{14}H_{22}O_3Br_2$	Dibromtetraäthylphloroglucin 1225.	$C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$	o-Nitrobenzyl-p-chlorformanilid 1862.
$C_{14}H_{21}ON$	Oxim des Ketons $C_{14}H_{20}O$ 632.	$C_{14}H_{11}O_3N_2Br$	o-Nitrobenzyl-p-bromformanilid 1863.
—	Diäthyltetrahydronaph-tylalkin 1039.	$C_{14}H_{11}O_4N_2S$	Indoxylazobenzolsulfosäure 1831.
$C_{14}H_{21}O_2N$	Acet-p-amidothymoläthyläther 1189.	$C_{14}H_{11}N_2ClS$	p-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin 1854.
$C_{14}H_{21}O_4N$	Dihydrocollidindicarbonsäureäther 1439.	$C_{14}H_{11}N_2BrS$	p-Bromphenylthiotetrahydrochinazolin 1854.
$C_{14}H_{21}N_2S_2$	Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret 1119.	$C_{14}H_{12}ONCl$	o-Chlorbenzoylbenzamid 1858.
$C_{14}H_{21}O_2N_2$	Äthoxyamidoacetylcymidin 1190.	$C_{14}H_{15}ONBr$	o-Brombenzylbenzamid 1858.
$C_{14}H_{22}O_6Cl_2$	Diäthoxydichlorchinondiäthylhemiacetal 1506.	$C_{14}H_{15}ONJ$	o-Jodbenzoesäure-o-toluidid 1271.
$C_{14}H_{24}N_2O_3$	Nitrosocarpain 1610.	—	o-Jodbenzoesäure-p-toluidid 1271.
$C_{14}H_{25}O_2N$	Carpain 1608. 1609. 1610.	—	o-Jodbenzylbenzamid 1858.
$C_{14}H_{25}N_2S$	Phenylsulfharnstoff des Amido-2-hexahydrocymols 1549.	$C_{14}H_{15}O_2N_2S_2$	Thionyltolidin 1105.
—	Menthylallylsulfharnstoff 1547.	$C_{14}H_{15}O_3Br_2S$	Dibromditolylsulfon 1234.
$C_{14}H_{27}ON$	Butyrylmenthylamine 1547.	$C_{14}H_{15}O_3N_2S_2$	Oxanilid-p-disulfosäure 1484.
$C_{14}H_{28}O_2N_2$	Dihexyloxamid 655.	$C_{14}H_{18}O_2N_2Cl_3$	Diamidodioxydiphenyltrichloräthan 1077.
$C_{24}H_{20}ON_2$	Myristamidoxim 928.	$C_{14}H_{18}O_4N_2Br$	Diacetyl- $\alpha$ -diisonitrosobromisosafröl 1219.
— 14 IV —			
$C_{14}H_7O_{10}N_4Cl_5$	Tetranitro-di-p-oxyphenyltrichloräthan. Salze 1077.		
$C_{14}H_2O_4NCl$	Acetylchlor-oxyphenoxazon 1836.		
$C_{14}H_2O_6Cl_2S_2$	Dichlorisodithiosalicylsäure 1326. 1327.		

$C_{14}H_{14}O_2N_2S$	Phenyläthenylamid-oximbenzolsulfosäure-äther 1088.	$C_{15}H_{11}N$	Bz. 1-(o)-Phenylchinolin 1049.
$C_{14}H_{14}O_4N_2S_2$	Dibenzolsulfondimethylendiimid 1089.	$C_{15}H_{12}O_2$	$\alpha$ -Phenylzimmtsäure 1307.
$C_{14}H_{16}O_2N_2S$	Phenylsulfonäthylanilid 1123.	$C_{15}H_{15}O_2$	1, Oxy-2, 4-dimethylxanthon 1464.
—	p-Tolylsulfonmethyl-anilid 1123.	—	$\alpha$ -Desoxybenzoin-o-carbon-säure 1839.
$C_{14}H_{15}O_2N_2Br$	Diacetyl- $\alpha$ -Diisonitrosobromanethol 1196.	$C_{15}H_{15}O_4$	Methyl-p-oxybenzoylbenzoä-säure 1380.
—	Diacetyl- $\beta$ -Diisonitrosobromanethol 1196.	—	Acetylsalicylsäure-Phenyl-äther 1318, 1319.
$C_{14}H_{16}O_2N_2Br$	Chininsäurebrompropylat 1808.	$C_{15}H_{15}O_5$	Gallacetobenzophenon 1458.
$C_{14}H_{16}O_4N_2S_2$	Dibenzoldisulfoäthylendiamid 1090.	—	$\beta$ - $\delta$ -Difurfurallävulinsäure 1675, 1676.
$C_{14}H_{17}O_2N_2P$	Di-o-toluidio-Orthophosphorsäure. Salze 1125.	$C_{15}H_{15}O_6$	Diacetylderivat des Farbstoffs $C_{11}H_9O_4$ 1587.
—	Di-p-toluidiophosphorsäure 1126.	—	Anemonin 1570.
$C_{14}H_{16}O_4N_2S$	Benzylthionhydroxylaminsäures $\alpha$ -Benzylhydroxylamin 1137.	—	Datiacetin 1573.
$C_{14}H_{20}O_2NCl$	Aethoxychloracetylcy-midin 1189.	—	Diacetyldioxy-naphthalincar-bonsäure 1341.
$C_{14}H_{20}O_2NBr$	Aethoxybromacetylcy-midin 1189.	$C_{15}H_{15}N_2$	1, 5-Diphenylpyrazol 1690. 1695.
— 14 V —		—	1, 3-Diphenylpyrazol 1690.
$C_{14}H_{14}O_2N_2JS$	Jodxyloisulfanilid 1056.	—	3, 5-Diphenylpyrazol 1687. 1688.
$C_{15}$ -Gruppe.		—	$\gamma$ -Phenylamidochinolin 1797.
$C_{15}H_{20}$	Pentaallylen 1030.	—	Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenyl-miazin 1869.
$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpen 1561. 1562.	—	Amidophenylchinolin 1797.
— 15 II —		$C_{15}H_{15}N_4$	Diphenylamidokyanidin 1903.
$C_{15}H_2O_6$	Farbstoff aus Rubiasikkimien-sis 1593.	$C_{15}H_{12}N$	$\alpha$ -Phenyldihydroisochinolin 1831.
$C_{15}H_{10}O_2$	Benzalptalid 1477. 1947.	$C_{15}H_{12}N_2$	Cyanacetophenonhydrazon 1010. 1697.
—	$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diketohydrinden 1478.	$C_{15}H_{14}O$	Dibenzylketon 1286.
$C_{15}H_{16}O_4$	Chrysin 1580.	$C_{15}H_{14}O_2$	Methylbenzoin 1462.
—	m-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarin 1398. 1399.	$C_{15}H_{14}O_3$	Diacetylrottlerin 1595.
—	$\beta$ -Phenyldaphnetin + $H_2O$ 1398.	$C_{15}H_{14}O_6$	Benzoat des Orymethylen-glutaconsäuredimethyl-esters 779.
$C_{15}H_{10}O_4$	Alizarinmethyläther 1592.	$C_{15}H_{14}N_2$	1, 3-Diphenylpyrazolin 1690.
—	Rubiadin 1577. 1578. 1591.	—	1, 5-Diphenylpyrazolin 1690.
—	Methylpurpuroxanthin 1578.	—	$\alpha$ -Hydrindonhydrazon 1453.
$C_{15}H_{10}O_5$	Anthragallolmethyläther 1592.	—	$\beta$ -Hydrindonhydrazon 1454.
—	Morindon 1593.	—	2-Methyl-3 (n)-phenyldihydrochinazolin 1845.
$C_{15}H_{10}O_6$	Methylalizarinbordeaux 1518.	—	Dimethylphenylbenzimidazol 1151.
$C_{15}H_{11}N$	$\alpha$ -Phenylchinolin 1778.	—	Phenylvinylketonhydrazon 1452.
		—	Carbodi-p-tolylimid 70. 1120.
		—	$\beta$ -Ketohydrindenphenhydra-zon 1026.
		$C_{15}H_{15}N$	Benzyliden-p-xylydin 1103.
		$C_{15}H_{15}N_2$	Amidodimethylphenylbenzimidazol 1163.
		—	Diazoamidodihydromethylketol 1776.

$C_{15}H_{13}N_2$	Diazoamidobenzol-tetrahydroisochinolin 1826.	$C_{15}H_{24}N_2$	Dehydrosparteïn 1660.
$C_{15}H_{16}O$	Körper aus dem Keton $C_9H_{12}O$ und Benzaldehyd 1440.	$C_{15}H_{26}O_2$	Bornylvalerianat 1524.
$C_{15}H_{16}O_3$	$\beta$ - $\delta$ -Difurfuryllävulinsäure 1676.	$C_{15}H_{26}N_2$	Sparteïn 1660.
$C_{15}H_{16}O_2$	Aesculin 1570.	$C_{15}H_{28}O_2$	Menthylvalerianat 1524.
$C_{15}H_{16}N_2$	Methylphenylglyoxalosazon 954.	$C_{15}H_{28}O_4$	3,7-Dimethyl-2,8-diacetoxynonan 658.
$C_{15}H_{17}N$	Aethylbenzylanilin 1132. 1251.	$C_{15}H_{30}O$	Caprylon 834.
$C_{15}H_{17}N_2$	Acetylamidrazonphenylhydrazon 1728.	$C_{15}H_{32}O$	Pentadecylalkohol 680.
$C_{15}H_{18}O_2$	Isodesmotroposantonin 1369. 1371. 1372.	—	Dicaprylcarbinol 834.
—	Desmotroposantonin 1368. 1369.	— 15 III —	
—	Santonin 1364. 1365. 1366. 1367. 1368. 1371. 1373. 1374. 2253.	$C_{15}H_8O_2N_2$	Dinitrophenyldiketohydrinden 1479.
$C_{15}H_{18}O_2$	Ioniregentricarbonsäuretrimethylester 1441.	$C_{15}H_9O_2N$	Acetylcarbazoeridon 1818.
$C_{15}H_{18}O_3$	Kaffeegerbsäure 2026.	$C_{15}H_9O_2Cl$	Phenylchloridketohydrinden 1478.
$C_{15}H_{18}N_2$	s-Dimethyldiamidodiphenylmethan 1239.	$C_{15}H_9O_2Br$	Phenylbromidketohydrinden 1478.
$C_{15}H_{18}N_2$	o-Diamidodibenzylmethylamin 1134.	$C_{15}H_9O_2N$	Dioxy-(1,2)-anthrachinonformamid 1517.
$C_{15}H_{20}O_2$	Santonige Säure 1368. 1372. 1373.	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	Triketohydrinden- $\beta$ -Phenylhydrazon 1476.
—	Isosantonige Säure 1369. 1372.	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	3-Phenylphthalazon-1-carbonsäure 1343.
—	Desmotroposantonige Säure 1368. 1371.	$C_{15}H_{10}O_4N_2$	o-Nitrobenzylphthalimid 1358.
—	Isodesmotroposantonige Säure 1369. 1372.	$C_{15}H_{10}N_2Cl$	Diphenylchlorkyanidin 1903.
—	Hyposantoninsäure 1368.	$C_{15}H_{11}ON$	$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin 1778.
—	Isohyposantoninsäure 1368.	—	Diphenyloxazol 1722.
$C_{15}H_{20}O_4$	Photosantonsäure 1366. 1369.	$C_{15}H_{11}ON_2$	Diphenylhydroxykyanidin 1903.
—	Santonsäure 1370.	$C_{15}H_{11}O_2N$	Anhydrohippursäurephenylester 1262. 1263.
—	Isophotosantonsäure 1366.	$C_{15}H_{11}O_2N$	p-Methoxyphenylphthalimid 1383.
—	Desmotroposantoninsäure 1368. 1371. 1372.	$C_{15}H_{11}N_2Cl$	1,4-Benzylchlorphthalazin 1839.
—	Isodesmotroposantoninsäure 1369. 1372.	$C_{15}H_{12}ON_2$	1,5-Diphenylpyrazolon 1695.
—	Dehydrophotosantonsäure 1369.	—	1-Benzylphthalazon 1839.
—	Isosantoninsäure 1368.	—	Cyanacetyldiphenylamin 977.
$C_{15}H_{20}O_2$	$\beta$ -Methyltetraoxymethylzimmtsäuremethylester 1229. 1407.	$C_{15}H_{12}O_2N_2$	Phenyldiketohydrinden-dioxim 1478.
$C_{15}H_{20}N_2$	Campherphoronphenylhydrazon 835.	—	n-o-Tolylphenyl-oxybiazolon 1725.
$C_{15}H_{22}O_2$	Santonige Säure 1373.	$C_{15}H_{12}O_2N_2$	Gallocyanin 1597.
$C_{15}H_{22}O_2$	n-Propylsuccinylbernsteinsäureester 1021.	$C_{15}H_{13}ON$	Benzoyl-m-amidostyrol 1139.
—	i-Propylsuccinylbernsteinsäureester 1021.	—	Benzoyl-p-amidostyrol 1139.
$C_{15}H_{24}O_2$	Digitogenin 1573.	—	Aethylphenanthridon 1822. 1823.
$C_{15}H_{24}O_4$	Tetraäthyliretol 1575.	—	n-Aethylacridon 1816.
		$C_{15}H_{13}ON_2$	Diphenylacitetrahydrotriazin 1730. 1955.

$C_{15}H_{13}ON$	n-Phenylmethyl-phenyl- imidooxybiazolin 1724.	$C_{15}H_{14}O_2N_2$	p-Nitrobenz-m-xylyl 1162.
$C_{15}H_{13}O_2N$	Benzoyl-o-amidoacetophe- non 1869.	$C_{15}H_{14}O_4N_2$	Dinitroditolylmethane 1085.
—	Benzoylessigsäureanilid 1842.	$C_{15}H_{14}O_2N_2$	Dehydracetcarbonsäure- phenylhydrazid 794.
$C_{15}H_{13}O_2N_2$	Dimethylmononitrophe- nylbenzimidazole 1151.	$C_{15}H_{14}NJ$	Phenanthridinjodäthylat 1823.
$C_{15}H_{13}O_2Br$	$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenylhydro- zimmtsäure 1308.	$C_{15}H_{14}N_2S$	p-Tolythiotetrahydro- chinazolin 1854.
$C_{15}H_{13}O_2N$	Hippursäurephenylester 1261. 1262.	—	1-Methyl-3-phenylthio- tetrahydrochinazolin 1853.
$C_{15}H_{13}O_4N$	p-Methoxyphenylphtal- aminsäure 1383.	$C_{15}H_{13}ON$	Phenanthridinäthylhy- droxyd 1823.
—	Oxyhippursäurephenyl- ester 1263.	—	Cinnamyl dimethylpyrrol 836. 1881.
$C_{15}H_{13}O_4N_2$	Carbo-o-toluido-m-nitro- benzantialdoxid 1431.	—	Benzoyl- $\beta$ -phenyläthyl- amin 1107.
—	Carbo-p-toluido-m-nitro- benzsynaldoxid 1431.	—	Acetyl-o-amidodiphenyl- methan 1814.
—	Carbo-p-toluido-p-nitro- benzsynaldoxid 1430.	—	Phenyläthylbenzamid 1831.
—	Carbo-o-toluido-p-nitro- benzsynaldoxid 1430.	—	Phenacylbenzylamin 1884. 1885.
—	Carbo-o-toluido-p-nitro- benzantialdoxid 1430.	$C_{15}H_{13}ON_2$	Hippuraldehydphenylhy- drazon 818.
—	Carbo-p-toluido-p-nitro- benzantialdoxid 1430.	—	$\beta$ -Phen-p-phenetyldihy- drotriazin 1857.
—	Carbo-p-toluido-m-nitro- benzantialdoxid 1431.	$C_{15}H_{13}O_2N$	Methylbenzoinoxid 1462.
—	Carbo-p-toluido-o-nitro- benzantialdoxid 1416.	—	o-Oxybenzylidenpheneti- din 1184.
—	Carbo-p-toluido-o-nitro- benzsynaldoxid 1417.	$C_{15}H_{13}O_2N_2$	Acetamidobenzylnitroso- anilin 1844.
$C_{15}H_{13}O_2N$	Dehydracetcarbonsäure- anilid 783.	—	Acetylamidodiphenyl- harnstoff 1724.
$C_{15}H_{13}O_2N_2$	p-Nitrobenznitro-m-xylyl 1162.	$C_{15}H_{13}O_2N_2$	Hippurylphenylbuzylen 1920.
$C_{15}H_{13}N_2Br$	Methyl-p-bromphenyl- hydrochinazolin 1845.	$C_{15}H_{13}O_4Cl_2$	Trichlorsubdihydrosan- togenenlacton 1365.
$C_{15}H_{13}N_2S_2$	$\alpha$ -Phenyl-c-phenyldithio- alduret 1116.	$C_{15}H_{13}O_2N$	Methylanilidoacetobrenz- catechin 1212. 1448.
$C_{15}H_{14}ON_2$	Oxydimethylphenylbenz- imidazol 1151.	—	o-Toluidoacetobrenzcate- chin 1212. 1448.
—	p-Tolyketotetrahydro- chinazolin 1854.	—	p-Toluidoacetobrenzcate- chin 1212. 1448.
$C_{15}H_{14}ON_4$	Formazylmethylketon 1726. 1727.	$C_{15}H_{13}O_4N$	Methylanilidoacetopyro- gallol 1212. 1448.
$C_{15}H_{14}O_2N_2$	$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetphenyl- hydrazid 1954.	$C_{15}H_{13}O_4N_2$	o-Nitrobenzyl-p-phenetyl- nitrosamin 1861.
$C_{15}H_{14}O_2N_2$	Carbäthoxy-p-nitrosodi- phenylamin 1505.	$C_{15}H_{13}O_2N$	Benzoylcyanessigester- o-carbonsäureäthylester 1403.
—	Carbanilido-p-anisanti- aldoxid 1428.	$C_{15}H_{13}O_2N_2$	Dinitro- $\alpha$ -valeronaphtalid 1144.
—	Carbanilido-p-anissyn- aldoxid I 1428.	$C_{15}H_{13}O_2N$	Triacetyl-gallacetamid 1391.
—	Carbanilido-p-anissyn- aldoxid II 1428.	$C_{15}H_{16}ON_2$	o-Acetamidobenzylanilin 1844.

$C_{13}H_{16}ON_2$	o-Amidobenzylacetanilid 1843. 1845.	$C_{15}H_{21}ON$	Benzoylisoconiin 1754.
—	Benzolazo-o-kresetol 1927.	$C_{15}H_{21}O_2N_2$	Eserin 1648. 1649.
—	Benzolazo-m-kresetol 1927.	$C_{15}H_{21}O_2N_2$	Trinitrochloroglucin-Tripropyläther 1082.
—	o-Toluolazophenetol 1927.	—	Trinitrochloroglucin-Triisopropyläther 1082.
—	m-Toluolazophenetol 1927.	$C_{15}H_{22}OCl$	Chlorid des Farbstoffs $C_{15}H_{22}O_2$ 1590.
—	p-Toluolazophenetol 1927.	$C_{15}H_{24}ON_2$	Lupanin 1653.
—	Ditolylharnstoff 764.	—	Oxysparteïn 1660.
—	Monodiphenyläthylharnstoff 1983.	$C_{15}H_{24}O_2N_2$	Base aus Oxysparteïn 1660.
$C_{13}H_{16}O_2N_2$	Dibenzyl oxyharnstoff 1187.	$C_{15}H_{26}ON_2$	Base aus Sparteïn 1660.
—	o-Nitrobenzyl-p-phenetidin 1864.	$C_{15}H_{26}O_{10}N_2$	Chitin 1571.
$C_{15}H_{16}O_4N_2$	1-Phenyl-3, 4-pyrazoldicarbonsäureäthylester 1893.	$C_{15}H_{22}O_2N_2$	Terpineolnitrosopiperidid 1549.
$C_{15}H_{16}N_2S$	$\alpha$ -Phenyläthylthioharnstoff 1108.	$C_{15}H_{21}ON$	Caprylonoxim 834.
—	$\beta$ -Phenyläthylthioharnstoff 1107.	$C_{15}H_{21}O_2N$	13-Aminotrisäureäthylester 713.
—	Dibenzylthioharnstoff 1128. 1725.	$C_{15}H_{22}O_2B$	Triisoamylborsäureester 29.
$C_{15}H_{17}ON$	$\alpha$ -Valeronaphtalid 1143.	—	— 15 IV —
—	Oxim des Benzaldehydderivats des Ketons $C_9H_9O$ 1440.	$C_{15}H_9ONCl_3$	Perchlor- $\alpha$ -anilido- $\alpha$ -ketoiniden 1456.
$C_{15}H_{17}O_2N$	Pr-1a, 2, 3-Allylmethylindolcarbon säureester 1956.	—	Perchlorketoinidenanilid 845.
$C_{15}H_{17}O_2N_2$	Di-p-anisylguanidin 1182.	$C_{15}H_{11}O_2NCl_2$	Anhydrohippursäurephenylesterdichlorid 1263.
$C_{15}H_{17}O_2N$	Benzoyloscin 1607.	$C_{15}H_{12}ON_2S$	n-o-Tolylphenyl- $\psi$ -thio-biazolon 1725.
$C_{15}H_{17}O_4N$	Benzoyl-Nor-R-Egonin 1644.	$C_{15}H_{12}O_2N_2Br$	Acetyl-o-nitrobenzyl-p-bromanilin 1843.
—	p-Toluidinomethylen-glutaconsäuredimethylester 780.	$C_{15}H_{15}ON_2Cl$	Acetyl-o-amidobenzyl-p-chloranilin 1849.
$C_{15}H_{17}O_6N$	Diacetyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -Dioxypyridin- $\beta$ - $\beta'$ -dicarbonsäureäthylester 1741.	$C_{15}H_{15}ON_2Br$	Acetyl-o-amidobenzyl-p-bromanilin 1850.
$C_{15}H_{18}ON_2$	Aethoxyderivat aus Benzoyldipropionitril 1008.	—	o-Acetamidobenzyl-p-bromanilin 1844.
—	o-Amidobenzyl-p-phenetidin 1850.	—	o-Amidobenzylacet-p-bromanilin 1843.
$C_{15}H_{18}O_4N_2$	4-Phenylpyrazolin-3, 5-dicarbonsäureäthylester 1687.	$C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$	Körper aus Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid 1099.
$C_{15}H_{19}ON_2$	o-Amidobenzyl-p-phenethylhydrazin 1861.	$C_{15}H_{15}O_2N_2S$	Hydromethylketol-p-azobenzolsulfosäure 1776.
$C_{15}H_{19}O_2N$	Santoninnoxim + $H_2O$ 1364. 1366.	$C_{15}H_{16}O_2N_2S$	Di-p-anisylthioharnstoff 1182.
$C_{15}H_{19}O_4N$	Triacetylpropylamidophenol 1540.	$C_{15}H_{17}O_2NS$	p-Tolylsulfonäthylanilid 1123.
$C_{15}H_{20}O_4N_2$	Körper aus Safrol- $\alpha$ -nitrosit und Piperidin 1217. 1220.	$C_{15}H_{17}O_2NS$	Aethylbenzylanilinsulfosäure 1240. 1254.
$C_{15}H_{21}ON$	Piperidyltetrahydronaphthylalkin 1039.	$C_{15}H_{20}O_{20}N_2P_6$	Plasminsäure 1984.
—	Benzoylconiin 1754.	$C_{16}$ -Gruppe.	
		$C_{16}H_{12}$	$\alpha$ -Phenylnaphtalin 1041. 1042. 1049.



- $C_{16}H_{12}$   $\beta$ -Phenylnaphtalin 1041. 1046.  
 1049.  
 $C_{16}H_{16}$  p-Dimethylstilben 1074.  
 — Sym. Mesodimethylantracen-  
 hydrür 1047.  
 $C_{16}H_{16}$  Dimethyldiphenyläthan 1034.  
 $C_{16}H_{24}$  Stearopten 1563.  
 — 16 II —  
 $C_{16}H_{10}O_2$  Benzylidendiketohydrinden  
 1475.  
 $C_{16}H_{10}O_2$  Diphenylmaleinsäureanhy-  
 drid 1361. 1362.  
 $C_{16}H_{10}O_2$  Diphenyltetracarbonsäure  
 (Diphtalsäure) 1400.  
 $C_{16}H_{10}N_2$   $\alpha$ - $\beta$ -Naphthophenazin 1147.  
 — Benzo-p-phenanthrolin 1795.  
 $C_{16}H_{12}O$   $\alpha$ - $\beta'$ -Diphenylfurfuran 1444.  
 1465.  
 $C_{16}H_{12}O_2$  Phenylmethyldiketohydrin-  
 den 1478.  
 $C_{16}H_{12}O_2$  Acetylphenanthrenhydro-  
 chinon 1469.  
 $C_{16}H_{12}O_2$  Tectochrysin 1580.  
 $C_{16}H_{12}O_2$  Anthragalloldimethyläther  
 1592.  
 $C_{16}H_{18}O_2$  Piperonoin 1488.  
 $C_{16}H_{18}N_2$  1,4-Dihydrophenanthrapia-  
 zin 1876.  
 — 2,3-Diphenylpiazin 1881.  
 — 2,5-Diphenylpyrazin 1885.  
 1887.  
 — 2,6-Diphenylpiazin 1885.  
 1888.  
 — Benzol- $\alpha$ -azonaphtalin 1931.  
 $C_{16}H_{18}N$  Phenylnaphtylamin 1094.  
 $C_{16}H_{18}N_2$  Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin  
 1899.  
 $C_{16}H_{18}N_2$  Diazoamido-p-tolunitril 1919.  
 $C_{16}H_{14}O$  Dypnon 1443. 1444. 1465.  
 — Hydrindenphenylketon 1036.  
 $C_{16}H_{14}O_2$  Acetyldihydroanthrol 1208.  
 —  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methyl-  
 äther 1308.  
 $C_{16}H_{14}O_2$  o-Toluylsäureanhydrid 765.  
 $C_{16}H_{14}O_2$  Benzoylsalicylsäureester 1315.  
 — Anisil 1881.  
 $C_{16}H_{14}O_2$  Tetraoxydibenzyldicarbon-  
 säure 1401. 1402.  
 $C_{16}H_{14}N_2$  1,4-Dihydro-2,3-diphenyl-  
 piazin 1879. 1880.  
 — 5,6-Dihydro-2,3-diphenyl-  
 piazin 1880.  
 —  $\beta$ -Naphtyldimethylpyrimidin  
 1866.  
 — m-Azostyrol 1139.  
 — Mono- $\beta$ -naphtyl-m-phenylen-  
 diamin. Salze 1155. 1156.
- $C_{16}H_{14}N_2$  o-Amido-py-2-phenyl-p-4-me-  
 thylchinolin (Isoflavanilin)  
 1868.  
 — m-Methyl- $\alpha$ -benzylidenme-  
 thylbenzimidazol 1707.  
 —  $\beta$ -Phenyl-o-naphtylendiamin  
 1147. 1148.  
 — Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -benzylmia-  
 zin 1870.  
 — Benzolhydrazo- $\alpha$ -naphtalin  
 1931.  
 — Diamidophenylnaphtalin  
 1931.  
 $C_{16}H_{15}N$  Aethyldiphenylacetonitril  
 1299.  
 $C_{16}H_{15}N_2$  Phenylhydrazo- $\gamma$ -chinaldin  
 1797.  
 $C_{16}H_{15}Cl_2$  p-Ditolyltrichloräthan 1074.  
 $C_{16}H_{16}O$  Dihydroanthroläthyläther  
 1208.  
 — Aethyldeoxybenzoin 1492.  
 $C_{16}H_{16}O_2$  m-Dimethoxystilben 1435.  
 —  $\beta$ -o-Dimethoxystilben 1434.  
 — p-Dimethoxystilben 1435.  
 — Di-p-methoxystilben 1077.  
 — Aethyldiphenyllessigsäure  
 1299.  
 —  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -p-tolylpropion-  
 säure 1306.  
 — Pyroamarsäure 1495.  
 — Aethylbenzoin 1462.  
 $C_{16}H_{16}O_2$  Methylhydrocotoin 1581.  
 1583.  
 — Benzoylhydrocotone 1583.  
 $C_{16}H_{16}N_2$  Dimethylbenzylbenzimid-  
 azol 1147.  
 —  $\alpha$ , m-Dimethyl- $\beta$ -Benzylbenz-  
 imidazol 1704.  
 — Benzylidenphenylpyrazolidin  
 1692.  
 — Methyl-p-tolyldihydrochin-  
 azolin 1845.  
 — Methyläthylphenylbenz-  
 imidazol 1152.  
 — Divinylbenzidin 1139.  
 $C_{16}H_{16}S_2$  Dixylylendisulfid 1915.  
 $C_{16}H_{16}O_2$  Cephalanthin 1580.  
 $C_{16}H_{16}O_2$  Cotochinhydron 1581.  
 $C_{16}H_{18}N_2$  1-Phenyl-2-benzylpyrazolidin  
 1692.  
 — Azo-m-xytol 1934.  
 $C_{16}H_{20}O_4$  Phenylcamphersäure 764.  
 — Benzylglutaconsäureäthyl-  
 ester 1758.  
 $C_{16}H_{21}N$  Citralanilid 1528.  
 $C_{16}H_{21}N_2$  o-Diamidodibenzyläthylamin  
 1134.

$C_{16}H_{22}O_6$	Methyl-desmotropo-santonige Säure 1369.	$C_{16}H_{11}O_2N$	$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphtochinonanil 1901.
—	Methylester der Desmotropo-santonigen Säure 1369.	$C_{16}H_{11}O_2N_6$	Körper aus Dibenzoyl-azoxazoldioxim 1499. 1500.
$C_{16}H_{22}O_6$	Aethoxylbenzylmalonsäure-ester 759.	$C_{16}H_{11}O_8N$	Isaphensäure 1362.
—	$\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäure-ester 1750.	—	Homapocinchensäure 1627.
$C_{16}H_{22}O_9$	Triacetat des Anhydro-penta-methylolhydroxyvalerian-säurelacton 737.	$C_{16}H_{18}ON_2$	3-Benzoylphenylpyrazol 1687.
$C_{16}H_{22}O_{11}$	Pentaacetate der Glucose 867.	—	Benzoylbenzoacetodinitril 1009.
$C_{16}H_{22}N_2$	Citralhydrazon 1528.	—	Phenylazo- $\beta$ -naphtol 1338.
$C_{16}H_{24}O_6$	Methyl-n-propylsuccinyl-bernsteinsäureester 1021.	$C_{16}H_{12}O_2N_2$	$\alpha$ - $\gamma$ -Diphenyldiacipiazin 1874.
—	Methyl-i-propylsuccinyl-bernsteinsäureester 1021.	—	Indigweiss 1332.
—	Diäthylsuccinylbernstein-säureester 1021.	—	Dihydrodiphtalyldiimid 1941.
$C_{16}H_{24}O_6$	Methyldicarboxylglutacon-säureäthylester 1759.	$C_{16}H_{12}O_2N_6$	Aethylenbenzazimid 1280.
$C_{16}H_{26}O_2$	Benzoresinol 1259. 1567. 1568.	$C_{16}H_{12}O_8N_4$	Dibenzoylazoxazoldioxim 1499. 1500.
$C_{16}H_{26}O_6$	Isobutyldiendiacetessigester 1474.	$C_{16}H_{12}O_4N_2$	Dibenzoylglyoxim 1499.
$C_{16}H_{26}O_6$	Butantetracarbonsäureester 795.	—	Diphtalaldehydhydrazon-säure 1940.
$C_{16}H_{28}O_2$	Leinölsäure 720.	—	Isathyd 129.
$C_{16}H_{28}O_2$	Palmitinsäure 680. 693. 715. 718. 720. 721.	$C_{16}H_{18}ON$	Phenylmethyloxychinolin 1870.
$C_{16}H_{28}O_2$	Ipomeolsäure 1574.	—	2, 7-Phenylamido- $\beta$ -naphtol 1814. 1815.
$C_{16}H_{28}O$	Cetylalkohol 190.	—	$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-m-tolu-chinolin 1778.
$C_{16}H_{28}N_2$	Palmitamidin 929.	—	$\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -methylox-azol 1722.
—	— 16 III —	$C_{16}H_{18}ON_2$	Phenylmethylbenzoyltri-azol 1729.
$C_{16}H_2O_2N$	Diphtalylmonoimid 1941.	—	m-Phenolazo- $\alpha$ -naphtyl-amin 1930.
$C_{16}H_{10}ON_2$	$\beta$ -Oxynaphtophenazin 1895.	$C_{16}H_{18}O_2N$	Benzoylhydroisocarbostyryl 1828.
—	Naphtophenazinoxid 1895. 1896.	—	Anhydrobenzoylamidopro-pionsäurephenylester 1263.
$C_{16}H_{10}O_2N_2$	Phtalon des m-Methyl-benzimidazols 1708.	$C_{16}H_{18}O_2Br$	$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenylzimmt-säure-Methyläther 1308.
—	Indigotin 129. 1332.	$C_{16}H_{18}O_2N$	Benzoylamidozimmtsäure 1309.
—	Indirubin 1331.	—	p-Aethoxyphenylphtalimid 1383.
—	Indigo 1330. 1331. 1332. 1333.	—	Benzoylamidozimmtsäure 1352. 1353.
—	Indigoblau 2002.	—	Hydroisaphensäure 1363.
—	Bis-m-indolon 1940.	$C_{16}H_{18}O_8N_2$	p-Nitranilinazobrenzcate-chindiacetat 1933.
$C_{16}H_{10}O_8N_2$	Dibenzoylazoxazol 1499. 1500.	$C_{16}H_{18}O_7N$	Papaverinsäure 1765.
$C_{16}H_{10}O_4N_2$	Dibenzoylglyoximperoxyd 1499.	$C_{16}H_{14}ON_2$	1, 5-Diphenyl-2-Methyl-3-pyrazolon 1695.
$C_{16}H_{10}O_4J_2$	Dijodfumarsäurediphenyl-ester 700.	—	Base aus Benzyl-o-pheny-lendiamin und Brenz-traubensäure 1159.
$C_{16}H_{11}ON$	Chinolinphenol 1628.		
$C_{16}H_{11}O_2N$	Benzoylamidozimmtsäure-lactimid 1352.		

$C_{16}H_{14}ON_2$	Phenylhydrazinderivat aus Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure 1335.	$C_{16}H_{13}O_4N$	p-Aethoxyphenylphthalaminsäure 1383.
$C_{16}H_{14}O_2N_2$	$\alpha$ - und $\beta$ -Dibenzoyldiamidoäthylen 1712. 1713.	—	$\alpha$ -Benzoylamido- $\alpha$ -oxypropionsäurephenylester 1263.
—	Thymochinphenazin 1502.	$C_{16}H_{13}O_4N_2$	Körper aus Safrol- $\beta$ -nitrosit und Phenylhydrazin 1217. 1220.
$C_{16}H_{14}O_2Br_2$	$\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür 1308.	—	Diphenylosotriazolidindicarbonsäure 1123.
$C_{16}H_{14}O_2N_2$	Acetylbenzoylameisensäureanilidoxim 1483.	$C_{16}H_{16}ON_2$	Benzoylphenylpyrazolidin 1692.
$C_{16}H_{14}O_4N_4$	Diphenyltetraaketoxim 1499.	—	3-(n)-p-Phenetyldihydrochinazolin 1864.
—	Dioxyweinsäureosazon 947.	—	Phenyltetrahydroisochinolylharnstoff 1827.
$C_{16}H_{14}O_6N_4$	Dinitrosoanilidobernsteinsäure 1123.	—	Oxymethyläthylphenylbenzimidazol 1153.
—	Acetyl-p-azonitrotoluolnitrokresol 1187.	—	Imidodi-p-toluylamid 1291.
—	Acetyl-o-azonitrotoluolnitrokresol 1186.	$C_{16}H_{16}O_2N_2$	Acetylbenzoyl-o-amidobenzylamin 1866.
$C_{16}H_{15}ON$	Hydrindencarbonsäureanilid 1036.	—	Phenetylketotetrahydrochinazolin 1854.
—	Styrylbenzamid 1141.	—	Di-o-Tolyloxamid 1875.
—	Benzoyldihydromethylketol 1776. 1777.	$C_{16}H_{15}O_2Br_2$	$\beta$ -o-Dimethoxystilbendibromid 1435.
—	Benzoyltetrahydroisochinolin 1827.	—	p-Dimethoxystilbendibromid 1435.
$C_{16}H_{15}O_2N$	Acetylbenzylbenzamid 1419.	$C_{16}H_{15}O_3N_2$	Carbo-o-toluido-o-anisanti-aldoxim 1429.
—	o-Oxychinolinbenzyloxydhydrat + $H_2O$ 1801.	—	Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim I 1429.
—	Phenyllessigsäurederivat des o-Amidoacetophenons 1869.	—	Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxim II 1429.
—	Di-p-toluylamid 1291.	—	Carbo-p-toluido-p-anisanti-aldoxim 1429.
$C_{16}H_{15}O_2N_2$	Nitromethyläthylphenylbenzimidazole 1153.	—	Carbo-o-toluido-p-anissynaldoxim 1428.
$C_{16}H_{15}O_2Cl_2$	Dianisyltrichloräthan 1077.	—	Carbo-o-toluido-p-anissynaldoxim II 1429.
$C_{16}H_{15}O_3N$	$\alpha$ -Benzoylamidophenylpropionsäure 1309. 1353.	—	Carbo-p-toluido-o-anisanti-aldoxim 1430.
—	o- $\alpha$ -Benzoylamidoäthylbenzoësäure 1827. 1828.	—	$\beta$ -Furfurallävulinsäurephenylhydrazon 1875.
—	Aethylsynbenzhydroximsäurebenzylester 1265.	—	Diglycolsäureanilid 807.
—	Acetylbenzylsalicylamid 1426.	$C_{16}H_{16}O_3N_2$	Benzoyl-p-amidophenylmethoxybiazolon 1723.
—	Benzoylamidopropionsäurephenylester 1262. 1263.	$C_{16}H_{16}O_4N_2$	Formyl-o-nitrobenzyl-p-phenitidin 1864.
—	Körper aus dem Chlorid des Benzoylurethans und Phenolnatrium 1267.	—	Dianilidobernsteinsäure 1123.
$C_{16}H_{15}O_4N$	o-Kresotinsäure-p-acetylamidophenylester 1329.	$C_{16}H_{16}O_7N_4$	Dinitrocantharidazon 1579.
—	m-Kresotinsäure-p-acetylamidophenylester 1329.	$C_{16}H_{16}N_2S$	Styrylphenylthioharnstoff 1141.
—	p-Kresotinsäure-p-acetylamidophenylester 1329.	—	Styrylphenyl- $\psi$ -thioharnstoff 1141.

$C_{16}H_{16}N_2S$	Phenyltetrahydroisochinolylthioharnstoff 1827.	$C_{16}H_{18}O_2N_4$	o-Amidobenzäthylenamid 1279.
$C_{16}H_{17}ON$	Acetyldiphenyläthylamin 1963.	$C_{16}H_{18}O_3S$	p-Xylolsulfon 1024.
$C_{16}H_{17}O_2N$	m-Methoxy-p-dimethylamidobenzophenon 1460.	$C_{16}H_{18}O_2N_2$	Dimethyläsetolphenylhydrazon 1449.
$C_{16}H_{17}O_2N_2$	Acetamidobenzylnitroso-p-toluidin 1844.	—	Hämatoporphyrin 1982.
—	p-Nitrobenzyliden-p-äthyl-o-toluylendiamin 1153.	—	Cantharidazon 1579.
—	$\alpha$ -Phenylglycinyln- $\beta$ -acetylphenylhydrazid 1954.	$C_{16}H_{18}O_4S_2$	Aethylenditolylsulfon 1199.
—	$\beta$ -Acet- $\alpha$ -phenylhydrazidoacetanilid 1954.	$C_{16}H_{18}O_3S_2$	Diphenylsulfonäthyläther 1199.
$C_{16}H_{17}O_3N$	Dimethylanilidoacetobrenzcatechin 1212. 1448.	$C_{16}H_{18}N_2S$	Phenylphenpropylthioharnstoff 913.
$C_{16}H_{17}O_4N_2$	Körper aus Safröl- $\alpha$ -nitrosit und Phenylhydrazin 1217. 1220.	$C_{16}H_{18}N_3J$	m-Methylamidophenyl-dihydrochinazolinjodmethylat 1865.
—	o-Dinitrobenzyläthylamin 1134.	$C_{16}H_{19}O_3N$	Anilidocamphersäureanhydrid 762. 765.
$C_{16}H_{17}O_5N$	Benzoylcyanessigester-o-carbonsäurepropylester 1403.	—	Camphansäureanilid 762.
—	p-Amidophenetolacetopyrogallol 1212. 1448.	$C_{16}H_{19}O_7N_2$	Pinenpikrat 1556.
$C_{16}H_{17}O_5N_2$	Nitrocantharidazon 1579.	$C_{16}H_{19}O_{10}Cl_2$	Tetracetylchloralose 866.
$C_{16}H_{17}N_3S$	Diphenylpyrazolidinthiosemicarbazid 1692.	—	Tetracetylparachloralose 866.
$C_{16}H_{18}ON_2$	o-Acetamidobenzyl-p-toluidin 1844.	$C_{16}H_{20}ON_2$	Campher-o-chinonphenylhydrazon 1537.
—	o-Amidobenzylacet-p-toluid 1845. 1846.	$C_{16}H_{20}ON_4$	Tetramethyldiamidoazoxybenzol 1158.
—	o-Oxybenzyliden-p-äthyl-o-toluylendiamin 1153.	$C_{16}H_{20}O_2N_2$	m-Phenylendiimidopropylmethylketon 1796.
—	3-(n)-p-Phenyltetrahydrochinazolin 1864.	—	p-Phenylendiimidopropylmethylketon 1795.
—	N-Benzylcyantrimethyl-dihydropyridon 1745. 1746.	—	Phenylhydrazinderivat der Camphersäure 766.
—	$\alpha$ -Cuminoylphenylhydrazid 1954.	$C_{16}H_{20}O_3N_2$	Camphansäurephenylhydrazid 763.
—	$\beta$ -Cuminoylphenylhydrazid 1954.	$C_{16}H_{20}N_2S$	Thiodimethylanilin 1101.
—	p-Toluolazo-o-kresetol 1927.	$C_{16}H_{20}N_2Hg$	p-Quecksilberdimethylanilin 1970.
$C_{16}H_{19}ON_2$	Diphenylpyrazolidinsemicarbazid 1692.	—	p-Quecksilberäthylanilin 1974.
$C_{16}H_{18}ON_4$	Phenylhydrazon des Aldehyds der Diglycolsäure 660.	$C_{16}H_{21}O_3N$	Benzoylgranatolin 1813.
$C_{16}H_{18}O_2N_2$	Benzoyl-R-Ecgoninnitril 1642.	$C_{16}H_{21}O_{10}N$	Pentaacetylglucosäurenitril 860.
—	Benzoyl-L-Ecgoninnitril 1641.	$C_{16}H_{22}O_4N_2$	Triacetylidiäthylamidonoxymethylbenzol 1226.
—	Acetyl-4-amido-4'-äthoxydiphenylamin 1926.	$C_{16}H_{23}ON$	Benzoylcamphelamin 922.
		$C_{16}H_{22}O_3N_2$	Triacetyltriamidobutylbenzol 1190.
		$C_{16}H_{24}O_2N_2$	Terpineolnitrosoanilid 1549.
		$C_{16}H_{24}O_3N_2$	Diacetyläthoxydiäthylamidomonoxymethylbenzol 1227.
		$C_{16}H_{24}N_2S$	Phenylcamphenylsulfharnstoff 923.
		$C_{16}H_{25}ON_2$	Phenylcamphenylsemicarbazid 923.
		$C_{16}H_{25}O_4N$	Corytuberin 1646.

$C_{16}H_{23}N_3S_2$	Dimethyldipropylphenyl-dithiobiuret 1119.	$C_{16}H_{20}N_2Cl_2Hg_2$	p-Quecksilberdiphenyltetramethylquecksilberdiammoniumchlorid 1970.
$C_{16}H_{20}O_4N_2$	Aethylendi- $\beta$ -amido- $\alpha$ -methylcrotonsäureäthylester 942.	$C_{16}H_{22}O_2N_2Hg_2$	p-Quecksilberdiphenyltetramethylquecksilberdiammoniumoxydhydrat 1970.
$C_{16}H_{20}O_2N$	Aethylcarpain 1609. 1610.	—	p-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumoxydhydrat 1973.
$C_{16}H_{20}O_2N_2$	Diacetoncampheylharnstoff 924.	$C_{16}H_{22}O_3N_2S$	Benzaldehydpropylthionsaures Anilin 912.
$C_{16}H_{24}ON_2$	Palmitamidoxim 928.	$C_{16}H_{30}O_2NJ$	Carpainäthyljodid 1609.
— 16 IV —		$C_{16}H_{30}O_4N_2J$	Körper aus dem Jodur der $\alpha$ -Trimethylaminvaleriansäure 943.
$C_{16}H_5ONCl_3$	Perchlor- $\alpha$ -toluido- $\alpha$ -ketoinden 1456.	C <sub>17</sub> -Gruppe.	
$C_{16}H_{10}O_3NCl$	Chlorisaphensäure 1363.	$C_{17}H_{16}O$	Chrysoketon 1046.
$C_{16}H_{10}O_3NBr$	Bromisaphensäure 1363.	$C_{17}H_{11}N$	Phenonaphtracridin 1821.
$C_{16}H_{11}ON_2Br$	Benzolazo-Peribromnaphthol 1073.	$C_{17}H_{16}O_2$	Chrysensäure 1046.
$C_{16}H_{12}O_2N_2J_2$	Dijodfumarsäuredianilid 701.	—	Benzoylnaphthol 1974.
$C_{16}H_{13}O_3NS$	$\alpha$ -Phenylnaphtylamin- $\alpha_4$ -sulfosäure 1145.	$C_{17}H_{12}O_4$	Acetmethylpurpuroxanthin 1578.
$C_{16}H_{14}ONCl$	o-Oxychinolinchlorbenzylat + $H_2O$ 1801.	$C_{17}H_{12}O_5$	Citraconfluorescein. Salze 1375.
$C_{16}H_{14}O_2N_4S$	Sym. Monophenyl-monop-phenylmethoxybiazolonthiocarbamid 1723.	—	Acetylalizarinmethyläther 1592.
$C_{16}H_{14}O_3N_2S$	p-Toluylsulfo-p-tolenylamidinsäureanhydrid 1291.	$O_{17}H_{14}O_6$	Benzoylhydrastlacton 1408.
$C_{16}H_{14}O_4N_2S_2$	Dibenzolsulfohydroaldin 1090.	$C_{17}H_{16}N$	Dihydrophenonnaphtacridin 1343.
$C_{16}H_{15}ON_2Cl_3$	Chloracetophenonphenylhydrazon 823. 824.	$C_{17}H_{18}N_3$	Eurhodin 1902.
$C_{16}H_{15}O_2NS_2$	Imidodicarbonsäuredithiobenzylester 1116.	$C_{17}H_{14}O_2$	Aethylphenoldiketohydrinden 1478.
$C_{16}H_{16}ON_2S$	Phenethylthiotetrahydrochinazolin 1854.	$C_{17}H_{14}O_3$	Dibenzoylacetone 828. 1497.
$C_{16}H_{16}O_2N_2S$	Thiodiglycolsäuredianilid 808.	—	Isodibenzoylacetone 1497.
$C_{16}H_{17}ON_3S$	Thioharnstoff aus o-Amidobenzyl-p-phenethylhydrazin 1861.	—	$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzoyloxypropylen 1471.
$C_{16}H_{18}O_3N_2Br_3$	Dibromcantaridazon 1579.	$C_{17}H_{14}O_6$	Acetylgallacetobenzophenon 1458. 1459.
$C_{16}H_{18}O_4N_2S_2$	Dibenzoldisulfonpiperazid 1090.	—	Phenyldicarboxyphenylpropionsäure 1307.
$C_{16}H_{18}O_4N_4S$	Körper aus o-Cyanbenzoesäure und Schwefelammon 1272.	$C_{17}H_{14}O_8$	Triacetylderivat des Farbstoffes $C_{11}H_6O_3$ 1587.
$C_{16}H_{18}N_3ClS$	Methylenblau 136.	$C_{17}H_{14}O_9$	Säure aus Rottlerin 1594.
$C_{16}H_{19}O_3NS$	Benzaldehydphenpropylthionaminsäure 913.	$C_{17}H_{14}N_2$	Phendimethylbenzylidenmiazin 1870.
$C_{16}H_{20}N_2Cl_2Hg_2$	p-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumchlorid 1973.	—	2, 3-Diphenyl-5-methylpiazin 1876.
		—	o-Toluol- $\alpha$ -azonaphtalin 1931.
		$C_{17}H_{15}N$	o-Tolyl- $\alpha$ -naphtylamin 1252.
		—	p-Tolyl- $\alpha$ -naphtylamin 1252.
		—	Benzyl- $\alpha$ -naphtylamin 1252.

$C_{17}H_{16}O_2$	Ditoluylmethan 1487.	$C_{17}H_{22}O_2$	Asellinsäure 721.
$C_{17}H_{16}O_3$	Körper aus Aceton 827. 828.	$C_{17}H_{24}O_4$	Dihydroxyasellinsäure 721.
—	Desoxybenzoincarbonsäure- ester 1478.	$C_{17}H_{26}O$	Dinonylcarbinol 834.
$C_{17}H_{16}O_4$	Phenylcarboxytolylpropion- säure 1307.	— 17 III —	
$C_{17}H_{16}O_6$	Oxyleucotin 1583.	$C_{17}H_9O_3N$	Oxyanthrachinolinchinon 1810.
—	Methylprotocotin 1581.	$C_{17}H_9O_4N$	Alizarinblau 1810.
$C_{17}H_{16}O_8$	Säure aus Rottlerin 1581.	—	Körper aus Hippursäure und Phtalsäureanhydrid 1352.
$C_{17}H_{16}N_2$	o-Amidobenzyl- $\alpha$ -naphtyl- amin 1850.	$C_{17}H_9O_5N$	Trioxanthrachinolin- chinon 1810.
—	o-Amidobenzyl- $\beta$ -naphtyl- amin 1851.	$C_{17}H_9O_6N$	Tetraoxanthrachinolin- chinon 1811.
—	n-Phenylmethyl-o-naphtyl- lendiamin 1148.	$C_{17}H_9O_7N$	Pentaoxanthrachinolin- chinon 1811.
—	Diamidotolynaphtalin 1931.	$C_{17}H_{10}O_3Br_2$	m-m-Dibromsalicylsäure- $\alpha$ -Naphtyläther 1316. 1318.
$C_{17}H_{17}N_3$	o-Amidobenzyl- $\beta$ -naphtyl- hydrazin 1861.	—	m-m-Dibromsalicylsäure- $\beta$ -Naphtyläther 1317. 1318.
$C_{17}H_{17}N_3$	Phenylacetylmethyltriazol- hydrazon 1728.	$C_{17}H_{10}O_4N_2$	Phtalon des $\alpha$ -Methyl- m-Carboxylbenzimid- azols 1708.
$C_{17}H_{18}O_2$	Phenylxylylpropionsäure 1307.	$C_{17}H_{10}O_7N_2$	Dinitrosalicylsäure- $\alpha$ -Naphtyläther 1317. 1319.
—	$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -p-tolylpropion- säuremethyläther 1306.	—	Dinitrosalicylsäure- $\beta$ -Naphtyläther 1317. 1319.
$C_{17}H_{18}O_3$	Salicylsäure-Isobutylphenyl- äther 1320.	$C_{17}H_{10}O_9N_2$	Dinitrocitraconfluorescein 1376.
$C_{17}H_{18}N_2$	p-Xylylvinylketonhydrazon 1452.	$C_{17}H_{10}NCl$	m-s-Chlorphenonaphtacri- din 1820.
—	Benzylidenallyl-p-tolylhy- drazin 1957.	$C_{17}H_{11}ON$	Körper aus $\beta$ -Anilido- naphtoesäure 1343.
$C_{17}H_{20}O_2$	Oxymethylencampherphe- nylester 1439.	—	Phenonaphtacridon 1820.
$C_{17}H_{20}O_4$	Acetyl-desmotroposanthonin 1371.	$C_{17}H_{11}O_3N$	Asym. m-Nitrosalicyl- säure- $\alpha$ -Naphtyläther 1317. 1319.
$C_{17}H_{21}N_3$	o-Diamidodibenzylallylamin 1134.	—	Asym. m-Nitrosalicyl- säure- $\beta$ -Naphtyläther 1317. 1319.
$C_{17}H_{22}O_{10}$	Cacaoroth 989.	$C_{17}H_{12}O_2N_2$	Eurhodol 1902.
$C_{17}H_{22}N_2$	Tetramethyldiamidodiphe- nylmethan 1238. 1254.	—	$\beta$ -Oxynaphtophenazin- methyläther 1895. 1896.
—	Formaldehydderivat des Aethylanilins 815.	$C_{17}H_{12}O_2N_3$	2, 3-Diphenylpiazincarbon- säure 1883.
—	s-Dimethyldiamidodi-o-tolyl- methan 1238.	—	o-Nitrobenzal- $\alpha$ -Naphtyl- amin 1415.
$C_{17}H_{23}N_3$	o-Diamidodibenzylpropyl- amin 1134.	—	o-Nitrobenzal- $\beta$ -Naphtyl- amin 1415.
$C_{17}H_{24}O_8$	Methyl-desmotroposanthonig- saures Methyl 1369.	—	m-Nitrobenzal- $\beta$ -Naphtyl- amin 1415.
$C_{17}H_{24}O_3$	$\gamma$ -Phenoxypropylisoborn- steinsäureäthylester 1750.	—	p-Nitrobenzal- $\alpha$ -Naphtyl- amin 1415.
$C_{17}H_{26}O_8$	Aethyldicarboxylglutacon- säureäthylester 1760.		
$C_{17}H_{28}O_2$	Benzoresinolmethyläther 1259. 1567.		
$C_{17}H_{28}O_4$	Dimethyldiacetylpimelin- säureäthylester 657.		
$C_{17}H_{30}O$	Champacöl 1541.		

$C_{17}H_{13}O_2N_2$	p-Nitrobenzal- $\beta$ -Naphthylamin 1415.	$C_{17}H_{13}O_2N$	Cinnamyl-o-amidoacetophenon 1870.
—	Benzylidennitronaphthylamin 1073.	$C_{17}H_{13}O_2Cl$	Benzoyltetrahydronaphtylanchlorhydrin 1038.
—	Phtalon des $\alpha, m$ -Dimethylbenzimidazols 1708.	$C_{17}H_{13}O_2N$	Styrylphtalaminsäure 1140.
$C_{17}H_{12}O_2N_2$	1-Phenylazo-2, 3-oxynaphthoësäure 1338. 1339.	$C_{17}H_{13}O_4N$	Sanguinarin 1615.
$C_{17}H_{12}O_2Br_4$	Tetrabromcitraconfluoresceïn 1376.	$C_{17}H_{13}O_5N$	p-Nitrobenzoyl Eugenol 1281.
$C_{17}H_{12}N_2S$	Phenyl-naphthylenthioharnstoff 1147.	$C_{17}H_{13}O_7N$	Methylbetain der Papaverinsäure + $H_2O$ 1765. 1766.
$C_{17}H_{13}ON_2$	2, 3-Diphenylpiazincarbonensäureamid 1882. 1883.	—	Isomeres Methylbetain der Papaverinsäure 1765. 1766.
$C_{17}H_{13}O_2N$	$\beta_1\beta_2$ -Anilidonaphtoësäure 1820.	$C_{17}H_{16}ON_2$	$\alpha$ -Aethoxy- $\gamma$ -Phenylamidochinolin 1798.
—	Methyl-diphenylmaleinimid 1361.	$C_{17}H_{16}O_2N_2$	Benzoyl-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon 1695.
—	$\beta$ -Anilidonaphtoësäure 1343.	—	Thymochinonmethylphenazin 1502.
—	Styrylphtalimid 1140.	—	Benzyl- $\beta$ -succinylphenylhydrazid 1893.
—	$\alpha$ -Phenylcinchoninsäuremethylbetain 1809.	$C_{17}H_{17}O_2N$	Apomorphin 1657.
$C_{17}H_{13}O_3N$	Chinolinacetobrenzcatechin 1213. 1448.	$C_{17}H_{17}O_3N$	Piperidinacetobrenzcatechin 1213.
$C_{17}H_{13}O_3N_2$	Benzoylbenzolazocyanessigsäuremethylester 1934.	—	p-Amidobenzoyl Eugenol 1281.
—	o-Nitrobenzyl- $\beta$ -naphthyl-nitrosamin 1861.	$C_{17}H_{17}O_4N_2$	o-Dinitrodibenzylallylamin 1134.
$C_{17}H_{13}O_4N$	Chinolinacetyropyrogallol 1213. 1448.	$C_{17}H_{18}ON_2$	Benzoylnicotin 1775.
$C_{17}H_{13}N_2J$	Methylnaphthophenazoniumjodid 1898.	$C_{17}H_{18}O_2N_2$	Carbanilidocuminantialdoxim 1430.
$C_{17}H_{14}ON_2$	N-Methylnaphthophenazoniumhydroxyd 1898.	$C_{17}H_{19}O_2N$	m-Aethoxy-p-dimethylamidobenzophenon 1460.
—	Formyl-o-amido-py-2-phenyl-py-4-methylchinolin 1868.	$C_{17}H_{19}O_3N_2$	$\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid 1954.
$C_{17}H_{14}O_2N_2$	1-p-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure 1691.	$C_{17}H_{19}O_3N$	Morphin + $H_2O$ 64. 1654. 1655. 2252. 2253.
—	1-o-Tolyl-5-phenylpyrazol-carbonsäure 1691.	$C_{17}H_{19}O_4N_2$	o-Dinitrodibenzylpropylamin 1134.
—	o-Nitrobenzyl- $\beta$ -naphthylamin 1851.	$C_{17}H_{20}ON_2$	Camphopyrazolon 1702.
—	o-Methoxy- $\alpha$ -benzoylamidochinolin 1798.	—	Carvacrylphenylharnstoff 1193.
$C_{17}H_{14}O_3N_2$	Benzoyl- $\beta$ -succinylphenylhydrazid 1893.	$C_{17}H_{20}O_2N_2$	d-Arabinosazon 860.
$C_{17}H_{15}ON$	Phenylamidonaphtholmethylether 1815.	—	i-Arabinosazon 861.
—	Homapocinchen 1625. 1626. 1628.	—	Di-p-phenethylharnstoff 1181.
—	Chinolinphenetol 1628.	$C_{17}H_{20}O_2N_2$	Rac. Arabinosazon 663.
—	$\alpha\beta$ -Diphenyl- $\mu$ -äthylloxazol 1722.	$C_{17}H_{22}O_2N_2$	Nitrosobenzoyl-Nor-L-Ecgoninäthylester 1643.
		$C_{17}H_{20}O_3N_2$	Säure aus Gelsemin 1651.
		$C_{17}H_{22}N_2S$	Di- $\alpha$ -phenyläthylthioharnstoff 1108.
		$C_{17}H_{21}ON$	$\alpha$ -Benzoylcarvylamin 1192.
		—	$\beta$ -Benzoylcarvylamin 1192.
		$C_{17}H_{21}O_2N$	Benzoylamidocampher 1538.

$C_{17}H_{21}O_2N$	Apoatropin 1605.
—	Camphersäurebenzylimid 981.
—	Camphersäurebenzylisimid 981.
$C_{17}H_{21}O_2N_2$	Di-p-phenetylguanidin 1181.
$C_{17}H_{21}O_4N$	Cocain 1304. 1635. 1645. 1646. 2250.
—	Scopolamin 1608.
—	Acetylsantoninoxim 1366.
—	Benzoyl-Nor-R-Ecgonin-äthylester 1644.
$C_{17}H_{22}ON_2$	Tetramethyldiamidobenzhydrol 1253. 1278. 1279.
—	$\alpha$ -Carvylphenylharnstoff 1192.
—	$\beta$ -Carvylphenylharnstoff 1192.
$C_{17}H_{22}O_2N_2$	Diäthoxydiamidodiphenylmethan 1239.
$C_{17}H_{22}O_4N_2$	Hydrazon des Ketopentamethylendicarbonsäure-diäthylesters 799.
$C_{17}H_{23}ON$	Oxybenzyliden- $\beta$ -naphthylamin 1105.
$C_{17}H_{23}O_2N$	Atropin 1605.
$C_{17}H_{23}O_3N(?)$	Hyoscin 1605. 1607. 1608.
—	Hyoscyamin 1605. 1606. 1607.
$C_{17}H_{23}O_2N$	Pseudohyoscyamin 1607.
—	Belladonnin 1605.
$C_{17}H_{26}ON$	o-Oxybenzylidenmenthylamine 1547.
$C_{17}H_{22}N_2S$	Menthylphenylsulfoharnstoff 1547. 1551.
$C_{17}H_{22}N_2S$	Diamylphenylthioharnstoff 1119.
$C_{17}H_{23}ON$	Nonylonoxim 834.

## — 17 IV —

$C_{17}H_7O_7N_2Br_2$	Dinitrotribromsalicylsäure- $\beta$ -naphthyläther 1318. 1319.
$C_{17}H_{12}ONBr$	Oxybenzyliden-o-brom- $\beta$ -naphthylamin 1105.
$C_{17}H_{18}O_2NBr_2$	Styrylphtalimid-dibromid 1141.
$C_{17}H_{14}O_2NJ$	$\alpha$ -Phenylcinchoninsäurejodmethylat 1809.
$C_{17}H_{20}O_2N_2S$	Di-p-phenetylthioharnstoff 1181.
$C_{17}H_{21}O_2NS$	Tertiärbutyltoluolsulfosäureanilid 1029.
$C_{17}H_{24}O_2N_2S$	Benzaldehyd-i-butylthionaminsaures Anilin 912.

 $C_{18}$ -Gruppe.

$C_{18}H_{12}$	Chrysen 1035. 1045.
—	Truxen 1044.
$C_{18}H_{14}$	p-Diphenylbenzol 1049.
—	Isodiphenylbenzol 1049.
$C_{18}H_{16}$	Reten 1975.
$C_{18}H_{20}$	m-Tetramethylstilben 1074.
—	p-Tetramethylstilben 1074.
$C_{18}H_{20}$	Hexaäthylbenzol 1023.
— 18 II —	
$C_{18}H_{16}O_2$	Chrysochinon 1878.
$C_{18}H_{16}O_3$	Anhydrobisdiketohydrinden 1475.
$C_{18}H_{16}O_4$	Bisdiketohydrinden 1479.
$C_{18}H_{18}N_3$	Indulin 1900.
$C_{18}H_{14}O$	Körper aus $\alpha$ -Hydrindon und $H_2SO_4$ 1453.
$C_{18}H_{14}O_3$	$\beta$ -Truxillsäureanhydrid 1363.
$C_{18}H_{14}O_3$	Acetylchrysinmethyläther 1580.
$C_{18}H_{14}O_6$	Acetylanthragalloldimethyläther 1592.
$C_{18}H_{14}O_7$	Triphloroglucid 1581.
$C_{18}H_{16}O_2$	Retenochinon 1878.
—	Styracin 1259.
$C_{18}H_{16}O_4$	Diphenacylessigsäure. Salze. Äthylester 825.
$C_{18}H_{16}O_6$	Irogenin 1441. 1574. 1575. 1576.
$C_{18}H_{16}N_2$	$\alpha$ -Naphtyltetrahydrochinazolin 1854.
—	$\beta$ -Naphtyltetrahydrochinazolin 1855.
$C_{18}H_{16}N_4$	Blausäureadditionsproduct des 5, 6-Dihydro-2, 3-diphenylpiazin 1880.
$C_{18}H_{18}O_2$	Pinakon aus $\alpha$ -Hydrindon 1454.
—	Zimmtsäurephenylpropylester 1259.
$C_{18}H_{18}O_3$	Diacetyldimethylacetodipnaphthol 1224.
—	Sesamin 1585.
$C_{18}H_{18}N_2$	Phenyläthyl-o-naphtylendiamin 1148.
$C_{18}H_{18}Cl_2$	Di-m-xylyldichloräthylen 1074.
—	Di-p-xylyldichloräthylen 1074.
$C_{18}H_{18}N$	Distyrylamin 1142.
$C_{18}H_{18}Cl_3$	m-Dixylyltrichloräthan 1074.
—	p-Dixylyltrichloräthan 1074.
$C_{18}H_{20}O_3$	Benzoyloxymethylencampher 1438. 1439.
—	Salicylsäure-Isoamylphenyläther 1320.



$C_{18}H_{20}O_4$  Resinotannol 1259. 1567.  
 $C_{18}H_{20}O_5$  Peruresinotannol 1567.  
 $C_{18}H_{20}O_6$  Körper aus der Säure  $C_{18}H_{22}O_7$  811.  
 $C_{18}H_{22}O_2$  Hexamethylenglycoldiphenyläther 1175.  
 $C_{18}H_{22}O_7$  Säure aus Sulfocamphylsäure 811. 812.  
 $C_{18}H_{22}O_{10}$  Carbäthoxylderivat des Chinnonhydrodicarbonester 739.  
 — Körper aus Hydrochinondicarbonsäureester u. Chlorkohlensäureester 1018.  
 $C_{18}H_{22}O_{16}$  Raffinose 868.  
 $C_{18}H_{24}O_6$  Körper aus der Säure  $C_{18}H_{22}O_7$  812.  
 $C_{18}H_{24}O_{10}$  Körper aus Succinylobernsteinsäureester und Chlorkohlensäureester 1017.  
 — Körper aus Succinylbernsteinsäureester 738.  
 $C_{18}H_{25}N_3$  o-Diamidodibenzylisobutylamin 1134.  
 $C_{18}H_{26}O_{12}$   $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetraacetylschleimsäureester 799. 800. 801. 802.  
 $C_{18}H_{28}O_6$  Di-n'-propylsuccinylobernsteinsäureester 1021.  
 — Di-i-propylsuccinylobernsteinsäureester 1021.  
 $C_{18}H_{30}O_2$  Benzoresinoläthyläther 1259. 1567.  
 — Jecorinsäure 721.  
 $C_{18}H_{30}O_3$  Oxysäure aus Thran 721.  
 $C_{18}H_{30}O_4$  Oxysäure aus Thran 721.  
 — Säure aus Camphersäure 761. 767. 768.  
 — Camphotetische Säure 767. 768.  
 $C_{18}H_{32}O_2$  Taririsäure 717.  
 — Stearolsäure 708.  
 $C_{18}H_{32}O_{16}$  Raffinose + 5  $H_2O$  56. 850. 878. 879.  
 — Stachyose 868.  
 $C_{18}H_{34}O_2$  Oelsäure 707. 715. 718. 720. 1209. 1441. 1695.  
 — Isoölsäure 707.  
 — Oleinsäure 742.  
 — Elaidinsäure 707. 1695. — Salze 743.  
 $C_{18}H_{34}O_4$  n-Dekahexadecarbonsäure 746.  
 $C_{18}H_{34}O_5$  Oxysäure aus Thran 721.  
 $C_{18}H_{36}O_2$  Stearinsäure 693. 715. 720. 721. 1209. 1964.

— 18 III —

$C_{18}H_8Br_2S$  Dibromdiphenylsulfid 1203.  
 $C_{18}H_{10}O_2N_2$  Triphendioxazin 1096.  
 $C_{18}H_{10}O_2N_4$  Chinon-m-homofluorinden 1502.  
 $C_{18}H_{10}O_4N_2$  Hippuroflavin 1263. 1264.  
 $C_{18}H_{10}O_4Cl_2$  Dichlordiphenoxychinon 1505.  
 $C_{18}H_{11}O_2N$  Phenylnaphtalimid 1361.  
 $C_{18}H_{11}O_3N$  Anhydrobisdiketohydrindenoxim 1475.  
 $C_{18}H_{12}ON_2$  Acenaphtenchinonmonohydrizon 1515.  
 $C_{18}H_{12}O_2N_2$  Naphtalphenylhydrizon 1361.  
 — Acetyl- $\beta$ -oxynaphtophenazin 1895.  
 $C_{18}H_{12}O_4N_4$  N-Phenyldihydrodinitrophenazin 1894.  
 $C_{18}H_{12}O_4Cl_2$  Dichlordiphenoxyhydrichinon 1505.  
 $C_{18}H_{14}O_6N_4$  Chinon-di-m-nitranilid 1502.  
 $C_{18}H_{14}ON_2$   $\beta$ -Naphtolazo-p-tolunitril 1919.  
 $C_{18}H_{14}O_3N$  Apocinchenoxysäurelacton 1626.  
 $C_{18}H_{14}O_2N_2$  Dibenzoyldiacetonitril 1009.  
 — Acetylbenzolazo- $\beta$ -naphtol 1929.  
 — 2, 3-Diphenylpiazincarbon säuremethylester 1883.  
 $C_{18}H_{14}O_2N_4$  4-Benzalpyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin 1694.  
 $C_{18}H_{14}O_2N_6$  Benzalazipyrazoloncarbonylbenzalhydrazin 1694.  
 $C_{18}H_{14}O_3N_2$   $\alpha$ -Naphtolazo-p-toluylsäure 1919.  
 —  $\beta$ -Naphtylazo-p-toluylsäure 1919.  
 $C_{18}H_{14}O_4N_2$  Di-o-tolyltetraacipiazin 1875.  
 $C_{18}H_{14}N_2S$   $\alpha$ -Naphtylthiotetrahydrochinazolin 1854.  
 —  $\beta$ -Naphtylthiotetrahydrochinazolin 1855.  
 $C_{18}H_{14}N_2Cl$  Aposafuranin 1899.  
 $C_{18}H_{15}O_2N$  Phenylamidonaphtolacetat 1815.  
 — Aethyldiphenylmaleinimid 1361.  
 $C_{18}H_{15}O_2N_2$  Acetyl-m-Phenolazo- $\alpha$ -naphtylamin 1930.

$C_{18}H_{15}O_3N$	Aethylhomapocinchensäure 1827. 1828.	$C_{18}H_{18}O_4N_4$	Succinyl-di-formylphenylhydrazin 1958.
—	Chininsäurebenzylbetaïn 1808.	—	Diacetyloxaniliddioxim 1007.
$C_{18}H_{15}O_2N_2$	Benzoylbenzolazocyanessigester 1934.	—	Diacetyloxalendianilidoxim 1122.
$C_{18}H_{15}O_6Cl$	Triphloroglucichlorid 1581.	$C_{18}H_{18}O_6N_4$	Dinitrosodi-p-toluidobernsteinsäure 1124.
$C_{18}H_{15}N_2J$	N-Aethylnaphtophenazoniumjodid 1898.	—	Diacetyldi-o-nitrodiphenyläthylendiamin 1100.
$C_{18}H_{16}ON_2$	Acetylmono- $\beta$ -naphtylm-phenylendiamin 1156.	$C_{18}H_{19}O_2N$	Dihydrindendioxamin 1035.
—	4-Benzoyl-1-phenyl-3, 5-dimethylpyrazol 1888.	—	Apocodeïn 1657.
—	N-Aethylnaphtophenazoniumhydroxyd 1898. 1899.	$C_{18}H_{20}O_2N_2$	$\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -acetphenylhydrazid 1954.
$C_{18}H_{16}O_2N_2$	2, 3-Dimethoxyphenylpiazin 1882.	—	Carbo-o-toluidocuminantialdoxid 1430.
—	o-Aethoxy-ana-benzoylamidochinolin 1798. 1799.	—	Carbo-p-toluidocuminsynaldoxid I 1430.
—	p-Aethoxy-ana-benzoylamidochinolin 1799. 1800.	—	Carbo-p-toluidocuminsynaldoxid II 1430.
—	Di-p-tolylsuccin 1124.	—	Carbo-p-toluidocuminantialdoxid 1430.
—	$\alpha$ - $\gamma$ -Di-o-tolyldiacipiazin 1875.	$C_{18}H_{20}O_3N_2$	o-Tolylmalamid 1130.
$C_{18}H_{16}O_2N_4$	Diacetyldiphenyldihydro-tetrazin 1905.	—	p-Tolylmalamid 1129.
$C_{18}H_{16}O_2N_4$	Alloxanyl-o-amidoditolyamin 1161.	—	Diacetyl-4-amido-4'-äthoxydiphenylamin 1926.
$C_{18}H_{16}O_6N_2$	Dibenzoylderivat der rac. Diamidobernsteinsäure + $H_2O$ 949.	$C_{18}H_{20}O_4N_2$	Chitenol + $H_2O$ 1624. 1625.
—	Dibenzoylmesodiamidobernsteinsäure 948.	—	Di-p-toluidobernsteinsäure 1124.
$C_{18}H_{17}ON$	Phenylamidonaphtol-äthyläther 1815.	$C_{18}H_{20}O_7N_2$	Benzoylderivat des n-Aethyloxazoxazindicarbonsäureester 740.
$C_{18}H_{17}ON_2$	Nitrosophenyläthyl-o-naphtylendiamin 1148.	$C_{18}H_{21}O_2N$	m-Methoxy-p-diäthylamido-benzophenon 1460.
—	Benzylidenamidoantipyrin 1700.	$C_{18}H_{21}O_3N$	Pseudocodeïn 1658.
$C_{18}H_{17}O_2N$	Benzoylamidozimmtsäure-äthylester 1309. 1353.	—	Codeïn 1655. 1656. 1657.
$C_{18}H_{17}O_7N$	Papaverinsäuremethyl-ester 1766.	—	Methylmorphin 64.
$C_{18}H_{17}N_3S$	Phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchionylthioharnstoff 1796.	$C_{18}H_{21}O_4N_2$	o-Dinitrodibenzylisobutylamin 1134.
$C_{18}H_{18}ON_2$	p-Tolylantipyrin 1695.	$C_{18}H_{21}O_6N$	$\gamma$ -Phtalimidopropylmalonsäureester 1824.
$C_{18}H_{18}O_4N_2$	5, 6-Dihydro-2, 3-dimethoxyphenylpiazin 1881. 1882.	$C_{18}H_{21}N_2S_2$	Dimethyläthylidiphenyldithiobiuret 1119.
—	p-Tolylfumaramid 1129.	—	$\alpha$ -Dimethyläthylidiphenylpseudodithiobiuret 1119.
$C_{18}H_{18}O_2N_2$	Nitrosodihydrindendioxamin 1035.	—	$\beta$ -Dimethyläthylidiphenylpseudodithiobiuret 1119.
—	Methylfurfuranamid 1664.	$C_{18}H_{22}O_3N_2$	Phenylchinovosazon 865.
		$C_{18}H_{22}O_5S_2$	Ditolylsulfonäthyläther 1199.
		$C_{18}H_{22}O_6N_2$	Oxim aus der Säure $C_{18}H_{22}O_7$ 812.
		$C_{18}H_{24}O_{10}S$	Ligninsulfonsäure 890.
		$C_{18}H_{23}O_{12}N$	Hexaacetylglucosoxim 860.
		$C_{18}H_{28}ON_2$	Stearamidoxim 928.

## — 18 IV —

$C_{18}H_{13}O_8N_2Cl_2$	Diacetyldinitro-di-oxyphenyltrichloräthan 1076.
$C_{18}H_{14}ON_2S$	Körper aus Thionylanilin und Diphenylamin 1101.
$C_{18}H_{16}O_8NBr$	Chininsäurebrombenzylat 1808.
$C_{18}H_{16}O_2N_2Br_2$	o-Tolyfumaramiddibromid 1130.
—	p-Tolyldibromsuccinamid 1130.
$C_{18}H_{19}ON_2S$	(oder $C_{18}H_{17}ON_2S$ ) Körper aus Thionylanilin und Anilin 1101.
$C_{18}H_{20}O_2NCl$	Chlorocodid 1657.
$C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$	Phenylsulfurethansulfür 1201.
$C_{18}H_{21}O_3NS$	Sulfocodid + 5 H <sub>2</sub> O 1657. 1658.
$C_{18}H_{22}O_2NS$	Tertiäramyltoluolsulfosäureanilid 1030.
$C_{18}H_{22}O_2N_2S$	Phenpropylthionaminsaures Phenpropylamin 913.
$C_{18}H_{22}O_8N_2S$	Benzaldehyd-n-amylothionaminsaures Anilin 912.
$C_{18}H_{22}N_2Cl_2Hg$	p-Quecksilberdiphenylhexamethyldiammoniumchlorid 1970.
$C_{18}H_{22}N_2J_2Hg$	p-Quecksilberdiphenylhexamethyldiammoniumjodid 1970.
$C_{18}H_{22}O_2N_2Hg$	p-Quecksilberdiphenylhexamethyldiammoniumoxyhydrat 1970.
$C_{18}H_{24}O_2NCl$	Aethylcarpainäthylchlorid 1610.
$C_{18}H_{24}O_2NJ$	Aethylcarpainäthyljodid 1610.

## — 18 V —

$C_{18}H_{16}O_2N_2Br_2S_2$	p-Bromphenylsulfurethansulfür 1202.
-----------------------------	-------------------------------------

C<sub>19</sub>-Gruppe.

$C_{19}H_{16}$	Triphenylmethan 1014. 1031. 1032. 1299. 1676. 1969.
----------------	---

## — 19 II —

$C_{19}H_{12}O_4$	Körper aus Pyrogallol und Benzaldehyd 1256.
-------------------	---

$C_{19}H_{12}O_5$	Farbstoff aus Pyrogallol und Benzaldehyd 1257.
$C_{19}H_{13}N$	Phenylacridin 1818.
$C_{19}H_{14}O_4$	Acetylsalicylsäure- $\alpha$ -Naphthyläther 1318. 1319.
—	Acetylsalicylsäure- $\beta$ -Naphthyläther 1318. 1319.
$C_{19}H_{14}O_6$	Diacetyl-m-dioxy- $\beta$ -phenylcumarin 1399.
—	Diacetyl- $\beta$ -Phenyldaphnetin 1398.
—	Trioxysaurin aus Brenzcatechin 1255.
—	Diacetylchrysin 1580.
$C_{19}H_{14}O_7$	Paracotoinsäure 1583.
$C_{19}H_{15}N_2$	Diamidophenylacridin 1250.
$C_{19}H_{15}Br$	Triphenylbrommethan 1243.
$C_{19}H_{16}O$	Triphenylcarbinol 1243. 1244.
$C_{19}H_{16}O_4(?)$	Aurin 1248. 1254.
$C_{19}H_{16}O_4$	Dibenzoylacetylaceton 1498.
—	Phenyldiketohydrindenessigsäureäthylester 1478.
—	$\alpha$ -Benzoylacetyl- $\beta$ -benzoyloxypropylen 1471.
$C_{19}H_{16}O_5$	Citraconfluoresceindimethyläther 1376.
$C_{19}H_{17}N$	p-Amidotriphenylmethan 1146.
$C_{19}H_{17}N_3$	Dibenzyladenin 992.
$C_{19}H_{18}O_4$	Eugenolzimmtsäure 1310. 1311.
$C_{19}H_{18}O_9$	Körper aus $\beta$ -Methyltrioxymethylcumarin und HJ 1228. 1229. 1407.
$C_{19}H_{18}N_2$	Diamidotriphenylmethan 1901.
$C_{19}H_{19}N_3$	Paraleukanilin 815. 1094. 1250.
$C_{19}H_{20}O_2$	Di-o-xyloylmethan 1487.
—	Di-m-xyloylmethan 1487.
—	Di-p-xyloylmethan 1487.
—	Diäthobenzoylmethan 1487.
$C_{19}H_{20}O_5$	Trimethylbrasilin 1586.
—	Dibenzaladonit 663.
$C_{19}H_{20}N_2$	Cinnamylidenallyl-p-tolyhydrazin 1957.
$C_{19}H_{22}O$	p-Xylyläthyl-p-xylylketon 1452.
$C_{19}H_{22}O_4$	Cerberetin 1571.
$C_{19}H_{22}N_2$	Ironphenylhydrazon 1441.
—	s-Diäthyldiamidodi-o-toly-methan 1239.
$C_{19}H_{22}O_2$	Abientinsäure 1311. 1312.
$C_{19}H_{32}O_6$	Heptantetracarbonsäureäther 704.
$C_{19}H_{38}O_2$	Säure aus Birkentheer 1169.

— 19 III —		$C_{15}H_{17}O_7N$	Triacetyl-gallanilid 1390. 1391. 1392. 1393.
$C_{19}H_9O_4Br_5$	Pentabromresorcinbenzein 1387.	$C_{15}H_{16}N_8Cl(?)$	Parafuchsin 1242. 1243. 1244. 1245. 1246. 1247. 1248. 1249.
$C_{19}H_{10}O_4Br_4$	Tetrabromresorcinbenzein 1387.	$C_{15}H_{15}ON$	Aethylhomapocinchen 1827.
$C_{19}H_{11}O_4Br$	Bromderivat des Körpers $C_{19}H_{10}O_4$ aus Pyrogallol 1256.	—	Apocinchen 1625. 1628.
$C_{19}H_{12}O_4Br_2$	Dibromresorcinbenzein 1387.	$C_{15}H_{15}ON_8(?)$	Rosanilin 1241. 1242. 1246. 1247. 1248. 1249. 1250.
$C_{19}H_{12}O_6N_2$	Dinitroresorcinbenzein 1387.	$C_{15}H_{15}O_2N$	Apochinen 1628.
$C_{19}H_{13}O_2N$	Benzyl-naphtalimid 1361.	$C_{15}H_{15}O_4N$	Bulbocapnin 1646.
—	o-Tolyl-naphtalimid 1361.	$C_{15}H_{15}O_4N_8$	Rosanilinsulfosäure 1250.
$C_{19}H_{18}O_4N$	Chinolinphenetoldicarbon- säureanhydrid 1627.	$C_1H_{15}N_8S$	p-Tolyl- $\alpha$ - $\gamma$ -dimethylchino- lylthioharnstoff 1796.
$C_{19}H_{13}O_5N_2$	p-Nitranilinazohydrochi- nonmonobenzoat 1934.	$C_{19}H_{20}O_4N_2$	Mekonindimethylketon- hydrazon 1404.
$C_{19}H_{14}O_2N_2$	Benzoyl-p-nitrosodiphenyl- amin 1505.	$C_{19}H_{22}ON_2$	Cinchonin 1616. 1629. 1630. 1631.
$C_{19}H_{14}O_3N_2$	Anilinazohydrochinon- monobenzoat 1933.	—	Cinchonicin 1629.
$C_{19}H_{14}O_3N_4$	m-Nitrobenzoyldiazo- amidobenzol 1924.	—	$\gamma$ -Cinchonin 1629.
$C_{19}H_{14}O_4N_4$	N-Benzoyldihydrodinitro- phenazin 1894.	—	Isocinchonine 1629. 1631.
$C_{19}H_{15}ON$	n-Aethylphenonaphtacri- don 1820.	—	Pseudocinchonin 1629. 1631. 1632.
—	Phenylbenzimidophenyl- äther 1267.	—	Allocinchonin 1632.
$C_{19}H_{15}ON_2$	Benzoyldiazoamidobenzol 1924.	—	Homocinchonin 1629.
$C_{19}H_{15}O_3N$	Acetanilidonaphtoesäure 1820.	—	Dicinchonin 1629.
$C_{19}H_{15}O_5N$	Chinolinphenetoldicarbon- säure 1627. 1628.	—	Apocinchonin 1629. 1635.
$C_{19}H_{15}N_2Cl$	p-Chlorbenzoylphenon- hydrazon 1960.	—	Apoisocinchonin 1629.
$C_{19}H_{16}O_2N_2$	Acetyl-o-toluolazo- $\beta$ -naph- tol 1928.	—	Isoapocinchonin 1629.
—	Acetyl-p-toluolazo- $\beta$ -naph- tol 1928.	—	Diapocinchonin 1629.
—	1, 4-Dibenzoyl-3, 5-dime- thylpyrazol 1688.	—	Cinchonidin 1635.
—	2, 3-Diphenylpiazincarbon- säureäthylester 1883.	—	Cinchonidin 64. 1616. 1623. 1632. 1633. 1634.
$C_{19}H_{16}O_4N_2$	2, 3-Dimethoxyphenyl- piazincarbonsäure 1884.	—	Cinchonibin 1635.
$C_{19}H_{16}O_5N_6$	Sym. Di-p-phenylmethyl- oxybiazoloncarbamid 1723.	$C_{19}H_{22}O_4N_2$	Cuprein 1623.
$C_{19}H_{17}O_2N$	Keto-äthylhomapocinchen 1627. 1628.	$C_{19}H_{22}O_4N_2$	Chitenin 1623. 1624.
$C_{19}H_{17}O_5N_2$	Chelidonin 1615.	$C_{19}H_{22}O_7S_2$	Dipseudocumylketondi- sulfosäure 1075.
—	2, 3-Dimethoxyphenylpia- zincarbonensäureamid 1884.	$C_{19}H_{22}N_2S_2$	Tetrahydroisochinolindi- thiocarbaminsäures Tetrahydroisochinolin 1826. 1827.
		$C_{19}H_{23}ON$	p-Xylyläthyl-p-xylylketon- xim 1452.
		$C_{19}H_{23}O_2N$	m-Aethoxy-p-diäthyl- amidobenzophenon 1460.
		$C_{19}H_{23}O_3N_8$	Nitrosnichin 1620.
		—	Acetyldi-p-phenetylguani- din 1181.
		$C_{19}H_{24}O_2N_2$	Nichin 1616. 1617. 1618. 1619. 1620. 1622.
		—	Isonichin 1619.
		—	Pseudonichin 1617.
		$C_{19}H_{26}N_2S$	Dicampheylsulfoharnstoff 923.

$C_{19}H_{38}N_2S_2$  Camphelyldithiocarbaminsaures Camphelylammonium 923.

— 19 IV —

$C_{19}H_{13}O_2N_2Cl$  o-Chlorbenzolazophenylbenzoat 1932.

— m-Chlorbenzolazophenylbenzoat 1932.

— p-Chlorbenzolazophenylbenzoat 1932.

$C_{19}H_{14}O_2N_2S$  Anilsaccharinphenyläther 1282.

$C_{19}H_{14}O_6N_2S$  Sulfanilsäureazohydrochinonmonobenzoat 1934.

$C_{19}H_{16}ON_2S$  Körper aus Thionylp-toluidin und Diphenylamin 1102.

$C_{19}H_{16}O_4N_2S$  o-Nitrobenzylanilidophenylsulfon 1848.

$C_{19}H_{16}O_4N_6S$  Sym. Di-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid 1723.

$C_{19}H_{18}O_2N_2S$  o-Amidobenzylanilidophenylsulfon 1848.

$C_{20}$ -Gruppe.

$C_{20}H_{14}$   $\beta\beta$ -Dinaphtyl 1045.

$C_{20}H_{24}$  Hexamethylstilben 1075.

$C_{20}H_{26}$  Asym. Dipseudocumyläthan 1075.

— 20 II —

$C_{20}H_{10}O_4$  Dixanthon 1463. 1464.

— o-Dixanthon 1464.

$C_{20}H_{10}O_7$  Gallein 1518.

$C_{20}H_{12}O_3$  Fluoran 1946.

$C_{20}H_{12}O_5$  Fluorescein 1380. 1381.

— Hydrochinonphtalein 1380.

$C_{20}H_{12}N_2$  Chrysopiazin 1878.

— Sym.  $\alpha\beta$ -Naphthazin 1897.

— As.  $\alpha\beta$ -Naphthazin 1896. 1897.

—  $\alpha\beta$ ,  $\beta\beta$ -Naphthazin 1897.

$C_{20}H_{14}O$   $\alpha$ -Naphthyläther 1200.

—  $\beta$ -Naphthyläther 1200.

$C_{20}H_{14}O_2$  Diphenylphtalid 1466.

$C_{20}H_{14}O_4$  Phenolphtalein 1377. 1378. 1379. 1382.

— Resorcindibenzoat 1974.

$C_{20}H_{14}O_6$  Disalicylhydrochinon 1463.

— Disalicylresorcin 1463.

— Brenzcatechinphtalein 1380.

$C_{20}H_{14}N_2$  1, 4-Dihydrochrysopiazin 1878.

$C_{20}H_{14}S$   $\beta\beta$ -Dinaphtylsulfid 1203.

$C_{20}H_{15}N$   $\alpha$ -Dinaphtylamin 1252.

$C_{20}H_{15}N$   $\beta$ -Dinaphtylamin 1204.

—  $\alpha\beta$ -Diphenylindol 1737. 1739. Triphenylmethancyanid 1146.

— Triphenylacetoneitril 1243. 1244. 1245.

$C_{20}H_{15}N_3$  Triphenylosotriazon 1480.

— Amidoazonaphtalin 1899.

$C_{20}H_{16}O$  Triphenylvinylalkohol 1033.

— Phenyldeoxybenzoin 1299.

$C_{20}H_{16}O_2$  Triphenylmethan-p-carbonsäure 1146.

$C_{20}H_{16}O_3$  Triphenylcarbinol-p-carbonsäure 1146.

— Salicylsäure-Benzylphenyläther 1320.

$C_{20}H_{16}O_4$  Resorcinphenylacetoin 1387.

$C_{20}H_{16}O_6$  Tetramethoxyldiphtalyl 1401.

$C_{20}H_{16}N_2$  Dichinolin 1809.

$C_{20}H_{17}N$  Benzylidenbenzhydrylamin 1108.

$C_{20}H_{18}O_3$  Dibenzoylmesityloxyd 827.

$C_{20}H_{18}O_7$  Hydrastonsäure 1408. 1409.

$C_{20}H_{18}O_9$  Acetylirigenin 1574.

— Tetramethoxyldiphtallactonsäure 1401.

$C_{20}H_{18}N_2$  Hydrocyanpararosanilin 1244.

— p-Tolylphenylketonhydrazon 1960.

— o-Tolylphenylbenzenylamin 1422. 1423.

— Benzylphenylbenzenylamin 1422.

— Methyloxypropylphenanthropiazin 1877.

— Benzylidenamidobenzylanilin 1848.

$C_{20}H_{18}N_4$  Safranin 1250.

$C_{20}H_{19}N$  Dibenzylanilin 1132. 1251. 1253.

$C_{20}H_{19}N_3$  Amidotoluchinonphenylp-tolylimid 1513.

$C_{20}H_{20}O_4$  Desylacetessigester 1691.

$C_{20}H_{20}O_6$  Tetramethoxylydrodiphtallactonsäure 1401.

$C_{20}H_{20}O_{10}$  Scoparin 1584.

$C_{20}H_{20}N_2$  1, 4-Dihydromethyloxypropylphenanthropiazin 1877.

— Benzyl-o-amidobenzylanilin 1848.

$C_{20}H_{21}N_3$  Phenyl-p-tolyltriamidotoluol 1513.

$C_{20}H_{22}Cl_2$  Dipseudocumyldichloräthyl 1075.

$C_{20}H_{23}Cl_3$  Dipseudocumyltrichloräthan 1074.

$C_{20}H_{22}Br_2$	Bromhexamethylstilbenbromid 1075.	$C_{20}H_{14}O_2S_2$	$\beta$ -Naphtyldisulfoxyd 1087. 1092.
$C_{20}H_{24}O_2$	Cuminoin 1488.	$C_{20}H_{14}O_3N_6$	Dinitroderivat des Körpers $C_{20}H_{16}ON_4$ 1948.
$C_{20}H_{24}O_4$	Resinotannoläthyläther 1259. 1567.	$C_{20}H_{15}ON$	Benzylphenanthridon 1822. 1823.
—	Diisoeugenol 1310.	$C_{20}H_{15}ON_3$	n-Phenyl-phenyl-phenylimidooxybiazolin 1724.
$C_{20}H_{24}O_6$	Körper aus der Säure $C_{18}H_{22}O_7$ 811.	$C_{20}H_{15}O_2N$	Dibenzanilid 1112. 1261.
$C_{20}H_{24}N_4$	Diallyl-di-p-tolyltetrazon 1957.	$C_{20}H_{15}O_3N$	Dibenzoyl-m-amidophenol 1178.
$C_{20}H_{24}Br_2$	Hexamethylstilbendibromid 1075.	$C_{20}H_{15}O_3N_3$	Nitroderivat aus dem Körper $C_{22}H_{18}O_2N_4$ 1948.
$C_{20}H_{25}Br$	$\omega$ -Brom-s-dipseudocumyläthan 1075.	$C_{20}H_{15}O_4N$	Sanguinarin + $H_2O$ 1612. 1613.
$C_{20}H_{26}O_{12}$	Aethanhexacarbonsäureester 194.	—	Phenolphthaleinoxim 1378. 1379. 1380.
$C_{20}H_{32}O_2$	Vitin 1585.	—	Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-Phenyläther 1317. 1319.
$C_{20}H_{24}O$	Licaryläther 1526.	$C_{20}H_{15}O_4N_3$	Nitro-o-dibenzoylphenylendiamin 1712.
$C_{20}H_{24}O_2$	Benzoresinolisobutyläther 1259. 1567.	$C_{20}H_{15}N_3S$	Benzolazo-n-phenyl-phenylimidothiobiazolin 1724.
$C_{20}H_{40}O_2$	Arachinsäure 693. 708. 709. 710. 716.	$C_{20}H_{16}ON_2$	Benziloximanil 1481.
—	— 20 III —	—	$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylidenhydrazon 1954.
$C_{20}H_8O_5Br_4$	Eosin 136. 1380.	$C_{20}H_{16}ON_4$	Formazylphenylketon 1728. 1729.
$C_{20}H_8O_{13}N_6$	Hexanitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd 1200.	—	Verbindung aus dem Körper $C_{22}H_{18}O_2N_4$ 1948.
$C_{20}H_{10}O_4Br_4$	Tetrabromphenolphthalein 1380.	$C_{20}H_{16}O_2N_2$	Succinylodibenzylcyanid 957.
$C_{20}H_{10}O_{12}N_4$	Tetranitrophenolphthalein 1380. 1382. 1383.	—	o-Dibenzoylphenylendiamin 1711. 1712.
$C_{20}H_{11}O_4Br_3$	Pentabromresorcinphenylacetatein 1388.	$C_{20}H_{16}O_3N_2$	p-Toluidinazohydrochinonmonobenzoat 1934.
$C_{20}H_{11}O_{10}N_3$	Di-m-nitrobenzoylnitrohydrochinon 1214.	$C_{20}H_{16}O_6N_4$	Chinon-di-p-nitrotoluid 1502.
$C_{20}H_{12}OCl_2$	Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd 1200.	$C_{20}H_{16}O_7Br_2$	Dibromhydrostonsäure 1408.
$C_{20}H_{12}OBr_2$	Dibrom- $\alpha$ -dinaphtyloxyd 1200.	$C_{20}H_{16}O_8Br_2$	Tetramethoxyldiphtalyl-dibromid 1402.
—	Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd 1200.	$C_{20}H_{16}O_{10}S$	Tetraacetyldiresorcinsulfon 1230.
$C_{20}H_{12}O_4Br_4$	Tetrabromresorcinphenylacetatein 1387.	$C_{20}H_{16}N_4S_2$	Diamidodinaphtyldisulfid 1201.
$C_{20}H_{12}O_5N_2$	Dinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd 1200.	$C_{20}H_{16}N_4S$	n-Phenyl-phenylamido-phenylimido-thiobiazolin 1724.
$C_{20}H_{12}O_8N_2$	Dinitrophenolphthalein 1380. 1382.	$C_{20}H_{17}ON$	Benzoinanil 1460. 1461.
$C_{20}H_{12}O_{12}N_4$	Tetranitroresorcinphenylacetatein 1388.	—	Tolylbenzimidophenyläther 1267.
$C_{20}H_{18}O_4N$	Acetylanhydrobisdiketohydrindenoxim 1475.	—	Diphenylacetanilid 1299.
$C_{20}H_{13}O_6N$	Dibenzoylnitrohydrochinon 1214.	—	o-Oxybenzylidenbenzhydrilamin 1108.
$C_{20}H_{13}O_7N_7$	Trinitroderivat des Körpers $C_{20}H_{16}ON_4$ 1948.	—	Desylanilid 1736.
$C_{20}H_{14}OS$	Thiodinaphtyloxyd 1204.		
$C_{20}H_{14}O_4S$	$\beta$ - $\beta$ -Dinaphtylsulfon 1203.		
$C_{20}H_{14}O_2S_2$	$\alpha$ -Naphtyldisulfoxyd 1092.		

$C_{20}H_{17}ON_2$	Benziloximhydrazon 1480.	$C_{20}H_{22}O_6N_2$	Tetramethoxyldihydrodiphtalyldiimid 1940.
$C_{20}H_{17}O_3N$	Verbindung aus Phenolphtaleinoxim 1379.	$C_{20}H_{20}O_{10}N_6$	Fleischsäure 1985.
—	Aethylapocinchenoxy-säurelacton 1625. 1626. 1628.	$C_{20}H_{21}O_3N$	Acetyldihydrindendioxyamin 1035.
$C_{20}H_{17}O_3N_2$	Diacetyl-m-Phenolazo- $\alpha$ -naphtylamin 1930.	$C_{20}H_{21}O_4N$	Papaverin 1766. 1767.
$C_{20}H_{17}O_4N$	Berberin 1608.	$C_{20}H_{22}O_2N_2$	$\alpha$ -Dibenzoyldimethylpiperazin 1872.
$C_{20}H_{17}O_5N$	8-Propotin 1613. 1614.	—	$\beta$ -Dibenzoyldimethylpiperazin 1873.
—	Propotin 1614. 1615.	$C_{20}H_{22}O_4N_4$	Acetyl- $\alpha$ -succinylphenylhydrazin 1944.
—	Benzoylcyanessigester-o-carbonsäurebenzylester 1403.	—	Succinyl-di-acetylphenylhydrazin 1958.
$C_{20}H_{17}O_7N$	Tetramethoxyldiphtalylimid 1402.	$C_{20}H_{22}O_{10}Cl_2$	Dichlorchinondimalonsäureester 1505.
$C_{20}H_{17}N_2Cl$	Benzyliden-o-amidobenzyl-p-chloranilin 1849.	$C_{20}H_{22}O_2N$	Dioxytetrahydronaphtylamin 1039.
$C_{20}H_{17}N_2Br$	Benzyliden-o-amidobenzyl-p-bromanilin 1849.	$C_{20}H_{24}ON_2$	Methylcinchonin 1631.
$C_{20}H_{17}N_2S$	Benzolhydrazo-n-phenylphenylimidothiobiazolin 1724.	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	Chinin + $3H_2O$ 50. 64. 1394. 1615. 1616. 1617. 1622. 1623. 1628. 2249.
$C_{20}H_{18}ON_2$	Diphenylacetophenylhydrazid 1299.	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	Isochinin 1622.
—	p-Toluolazobenzylphenol 1927.	—	Pseudochinin 1616. 1617. 1621. 1622.
—	Phenylhydrazone des Anisylphenylketons 1959.	—	Conchinin 64. 1623. 1628.
$C_{20}H_{18}O_2N_2$	Diacetyl-1, 4-dihydro-2, 3-diphenylpiazin 1880.	$C_{20}H_{26}O_2N_4$	N-Aethylcyantrimethyldihydropyridon 1746.
—	Diacetylmono- $\beta$ -naphtyl-m-phenylendiamin 1156.	$C_{20}H_{26}N_2Hg$	p-Quecksilberdiäthylanilin 1972.
—	Diacetyldiamidophenyl-naphtalin 1931.	—	— 20 IV —
—	Diacetylbenzolhydrazo- $\alpha$ -naphtalin 1931.	$C_{20}H_{10}O_3N_2Cl_2$	Dichlordinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd 1200.
$C_{20}H_{18}O_3N_2$	Diacetylidobornsteinsäurehydrid 1124.	$C_{20}H_{10}O_3N_2Br_2$	Dibromdinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd 1200.
$C_{20}H_{18}O_6N_2$	Bisdimethoxyl-m-indolon 1940.	$C_{20}H_{11}O_4NBr_4$	Tetrabromphenolphtaleinoxim 1380.
$C_{20}H_{18}O_7N_2$	Diopianhydrazonsäureanhydrid 1939.	$C_{20}H_{13}ON_4Br_3$	Tribromderivat des Körpers $C_{20}H_{14}ON_4$ 1948.
$C_{20}H_{18}N_2S$	p-Tolylsulfocarbanilid 1261.	$C_{20}H_{16}O_2N_3Cl$	m-Nitrobenzyliden-o-amidobenzyl-p-chloranilin 1849.
—	Phenylbenzhydrilaminthioharnstoff 1109.	$C_{20}H_{16}O_2N_3Br$	p-Nitrobenzyliden-o-amidobenzyl-p-bromanilin 1850.
$C_{20}H_{18}O_3N$	Aethylapocinchensäure 1625. 1628.	$C_{20}H_{17}ON_2Cl$	o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl-p-chloranilin 1849.
$C_{20}H_{20}ON_2$	Methyläthylphenyloxydihydronaphtimidazol 1149.	$C_{20}H_{17}ON_2Br$	o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl-p-bromanilin 1849.
$C_{20}H_{20}O_3N_4$	Gallochloracetophenonhydrazon 1459.	$C_{20}H_{17}O_2N_2P$	Di- $\alpha$ -naphtylamido-Orthophosphorsäure 1127.
$C_{20}H_{20}O_3N_4$	Dimethylalloxanyl-o-amidoditolylamin 1161.		
$C_{20}H_{20}O_6N_2$	Diacetanilidobornsteinsäure 1124.		

$C_{20}H_{17}O_2N_2P$	Di- $\beta$ -naphtylamido-Orthophosphorsäure 1127.	$C_{21}H_{16}O_2$	Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan 1224.
$C_{20}H_{18}O_4N_2S$	o-Nitrobenzyl-p-toluidophenylsulfon 1848.	$C_{21}H_{16}O_2$	Benzoyldihydroanthrol 1208.
$C_{20}H_{20}O_2N_2S$	o-Amidobenzyl-p-toluidophenylsulfon 1849.	$C_{21}H_{16}O_4$	Tetraoxydinaphtylmethan 1224.
$C_{70}H_{20}O_2N_3S$	(oder $C_{20}H_{19}ON_3S$ ) Körper aus Thionylanilin und Methyl-anilin 1101.	$C_{21}H_{16}O_7$	Diacetylcitraconfluorescein 1376.
$C_{20}H_{20}O_4N_2S_2$	Diphenylsulfon-o-xylylendiamin 1839.	$C_{21}H_{16}N_2$	Diphenyltoluchinoxalin 1739. 1893.
$C_{20}H_{22}O_6Cl_2S_2$	Dipseudocumyldichloräthylendisulfosäure 1075.	—	1, 4, 5-Triphenylpyrazol 1691.
$C_{20}H_{26}O_4N_2Hg_2$	p-Quecksilberdiphenylentetramethylquecksilberdiammoniumacetat 1669.	$C_{21}H_{16}N_4$	Diphenylanilidokyanidin 1903.
—	p-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumacetat 1973.	$C_{21}H_{17}N$	$\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-o-toluindol 1738. 1739.
$C_{20}H_{28}N_2Cl_2Hg_2$	p-Quecksilberdiphenylentetraäthylquecksilberdiammoniumchlorid 1972.	—	$\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-p-toluindol 1738. 1739.
$C_{20}H_{30}O_2N_2Hg_2$	p-Quecksilberdiphenylentetraäthylquecksilberdiammoniumoxydhydrat 1972.	—	n-Methyl- $\alpha$ - $\beta$ -diphenylindol 1738.
$C_{20}H_{30}N_2Cl_2Hg$	p-Quecksilberdiphenylendimethyläthylidammoniumchlorid 1973.	$C_{21}H_{17}N_3$	$\alpha$ - $\gamma$ -Dianilidochinolin 1797.
$C_{22}H_{30}N_2J_2Hg$	p-Quecksilberdiphenylendimethyläthylidammoniumjodid 1973.	$C_{21}H_{17}N_5$	Diphenylphenylhydrazokyanidin 1903.
$C_{21}$ -Gruppe.		$C_{21}H_{18}O$	Dihydrobenzylidendesoxybenzoïn 1491.
$C_{21}H_{14}$	Picenfluoren 1045.	$C_{21}H_{18}O_2$	Körper aus Amarsäureanhydrid und Mineralsäuren 1494.
—	21 II —	$C_{21}H_{18}O_3$	Resorcincinnamylein 1388.
$C_{21}H_{12}O$	Pickenketon 1045.	$C_{21}H_{18}N_2$	Diphenyldihydrotoluchinoxalin 1893.
—	Picenfluorenalkohol 1045.	$C_{21}H_{18}N_4$	Diketohydrindendiphenylhydrazon 1475.
$C_{21}H_{14}O$	Dinaphtoxanthen 1224.	$C_{21}H_{19}N_3$	Körper aus Paraleukanilin und Formaldehyd 1094.
$C_{21}H_{14}O_2$	Picensäure 1045.	$C_{21}H_{20}O_3$	Citraconfluoresceindiäthyläther 1376.
$C_{21}H_{14}N_2$	Chrysomethylpiazin 1879.	$C_{21}H_{20}O_6$	Narceonsäure 1412.
$C_{21}H_{16}O$	Benzylidendesoxybenzoïn 1044. 1466. 1491. 1492.	$C_{21}H_{20}O_9$	Rubiadinglucosid 1577. 1578. 1591.
—	Körper aus Benzamaron 1492. 1493.	$C_{21}H_{20}N_2$	Phenylmethylbenzylbenzenylamidin 1423.
—	Körper aus Desoxybenzoïn und Benzaldehyd 1491. 1492.	—	Toluchinondi-p-tolylimid 1513.
		—	Benzylmethylphenylbenzenylamidin 1423.
		—	Methylisopropylphenanthramethylpiazin 1879.
		$C_{21}H_{21}N$	Tribenzylamin 1132.
		$C_{21}H_{21}N_3$	Amidotoluchinondi-p-tolylimid 1509. 1510. 1511. 1512. 1513.
		$C_{21}H_{22}O_{12}$	Quercitrin 1576. 1577.
		$C_{21}H_{22}N_2$	Phenylhydrazon des Benzaldehydderivates des Ketons $C_9H_{12}O$ 1440.
		—	Di-p-tolyltolylendiamin 1513.
		—	1, 4-Dihydromethylisopropylphenanthramethylpiazin 1878.
		$C_{21}H_{22}N_3$	Di-p-tolyltriamidotoluol 1511.
		—	o-Diamidotribenzylamin 1134.



$C_{21}H_{12}O_8$	Di-p-meritoylmethan 1487.	$C_{21}H_{18}O_3S_3$	$\beta$ -Trithio-p-oxybenzaldehyd 1433. 1435.
$C_{21}H_{24}O_{11}$	Datiscin 1572. 1573.	—	$\beta$ -Trithiosalicylaldehyd + $3C_2H_4O$ 1431. 1432. 1434.
— 21 III —			
$C_{21}H_{15}ON$	Triphenyloxazol 1722.	$C_{21}H_{18}O_4N_2$	Anil des Dehydracetarbonsäureanilids 784.
$C_{21}H_{15}O_2N$	Anilidophenyldiketo-hydrinden 1478.	$C_{21}H_{19}ON$	Desyl-p-toluid 1737.
$C_{21}H_{15}O_2N$	Dibenzoylsalicylaldoxim 1425.	—	Methoxybenzylidenbenzhydriamin 1108.
$C_{21}H_{15}N_2J$	sym. $\alpha$ - $\beta$ -Naptazinjodmethylat 1897.	$C_{21}H_{19}ON_2$	$\alpha$ -Phenylglycinyll- $\beta$ -benzylidenhydrazon 1954.
—	as- $\alpha$ - $\beta$ -Naptazinjodmethylat 1897.	—	Benzoyldiazoamidotoluol 1924.
—	$\alpha$ - $\beta$ , $\beta$ - $\beta$ -Naptazinjodmethylat 1897.	$C_{21}H_{19}O_2N$	Dibenzylsalicylaldoxim 1425.
$C_{21}H_{16}ON_2$	Phenyldiketohydrindenmonophenylhydrazon 1478.	$C_{21}H_{19}O_4N$	Fumarin 1649.
—	(3)-Phenyl-1-benzylphtalazon 1947.	$C_{21}H_{19}O_4N_2$	o-Dinitrotribenzylamin 1134.
$C_{21}H_{16}OBr_2$	Dibrombenzylidendesoxybenzoin 1044.	—	o-Dinitrodibenzyl-o-toluidin 1135.
$C_{21}H_{17}ON$	Benzylidendesoxybenzoinoxim 1466.	$C_{21}H_{19}N_2Br$	Bromphenylmethylbenzylbenzenylamidin 1423.
$C_{21}H_{17}ON_2$	Benzoyl-3-(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolin 1865.	$C_{21}H_{20}ON_2$	Benzyliden-4-amido-4'-äthoxydiphenylamin 1926.
$C_{21}H_{17}OCl$	Körper aus Desoxybenzoin und Benzaldehyd 1492.	$C_{21}H_{20}O_2N_2$	Acetyl-o-amidobenzyl- $\beta$ -acetonaphthalid 1851.
—	Chlorbenzyl-desoxybenzoin 1043.	—	o-Nitrotribenzylamin 1851.
$C_{21}H_{17}OJ$	Jodbenzyl-desoxybenzoin 1044.	—	Diacetyldiamidotolyl-naphtalin 1931.
$C_{21}H_{17}O_2N$	Benzylidibenzamid 1418.	—	Diacetyl-o-toluolhydrazo- $\alpha$ -naphtalin 1931.
$C_{21}H_{17}O_2N$	Benzoylbenzylsalicylamid 1426.	—	Acetyl-pseudocumolazo- $\beta$ -naphtol 1928.
—	Benzoyl-N-Benzylsalicylaldoxim 1426.	$C_{21}H_{20}N_2S$	Phenyldibenzylharnstoff 1133.
—	Phenolbenzoylsalicylaldoxim-O-Benzyläther 1425.	$C_{21}H_{21}O_2N$	Ketoäthylapocinchen 1625. 1626. 1628.
—	Dibenzoyl-p-Amido-o-Kresol 1381.	$C_{21}H_{21}O_3N$	$\gamma$ -Homochelidonin 1613. 1615.
—	Dibenzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin 1420. 1421. 1426.	$C_{21}H_{21}O_4N$	Hydrastin 1408. 1409. 1411.
$C_{21}H_{17}O_4N$	Chelerythrin + $C_2H_4O$ 1611. 1612. 1614. 1615.	$C_{21}H_{22}O_2N_2$	Strychnin 64. — Salze 676. — 1304. 1305. 1394. 1662. 1663. 2152.
$C_{21}H_{18}O_2N_2$	Carbanilido-N-Benzylbenzaldoxim 1422. 1423.	$C_{21}H_{23}ON$	Aethylapocinchen 1625.
—	m-p-Dibenzoyltoluylendi-amin 1712.	$C_{21}H_{24}O_2N_2$	Santoninhydrazon 1365.
$C_{21}H_{18}O_3N_4$	m-Nitrobenzoyldiazoamidotoluol 1924.	$C_{21}H_{26}ON_2$	Dimethylcinchonin 1630. 1631.
$C_{21}H_{18}O_3S_3$	$\beta$ -Trithio-m-oxybenzaldehyd + $3C_2H_4O$ 1432.	$C_{21}H_{26}O_2N_2$	Aethylcuprein 1623.
		$C_{21}H_{26}O_4N_2$	Chiteninäthyläther 1624.
		$C_{21}H_{28}ON_2$	Dicarvacrylharnstoff 1192.
— 21 IV —			
$C_{21}H_{14}O_2N_4S$	Phtalyl- $\psi$ -Diphenylsulfocarbazon 1958.	$C_{21}H_{21}O_6N_3S_3$	Tribenzolsulfontrime-thylentriimid 1089.

$C_{21}H_{21}O_7N_6P$	Nitro - orthophosphorsäure-o-toluid 1125.	$C_{22}H_{22}N_3$	Tri-p-tolyguanidin 1120.
—	Nitro - orthophosphorsäure-p-toluid 1126.	$C_{22}H_{24}O_4$	$\beta$ -Truxillsäure-Aethyläther 1364.
$C_{21}H_{24}ON_3P$	Orthophosphorsäure-o-toluid 1124.	$C_{22}H_{24}O_{10}$	Aethylscoparin 1584.
—	o-Phosphorsäure-p-toluid 1125.	$C_{22}H_{26}N_4$	Körper aus $\beta$ -Dibromcampher und Phenylhydrazin 1535.
$C_{21}H_{24}N_3SP$	o-Sulfophosphorsäure-toluid 1125.	$C_{22}H_{26}O_{10}$	Chionanthin 1571.
—	o-Sulfophosphorsäure-p-toluid 1126.	$C_{22}H_{28}N_6$	$\alpha$ -Diphenylformamidylphenylhydrazin 1947.
— 21 V —		—	Diäthylentriphenylhydrazin 1949.
$C_{21}H_{13}ON_3Br_3P$	Tribrom-orthophosphorsäure - p - toluid 1126.	$C_{22}H_{30}O_3$	Oxymethylencampheranhydrid 1439.
$C_{21}H_{21}ON_3Br_3P$	Brom-orthophosphorsäure-o-toluid 1124.	$C_{22}H_{30}O_6$	Dehydro - di - tetramethyliretol 1575.
—	Brom - orthophosphorsäure-p-toluid 1126.	$C_{22}H_{32}O$	Hexylpalmitylketon 834.
$C_{22}$ -Gruppe.		$C_{22}H_{34}O_3$	Acetylvitin 1586.
$C_{22}H_{14}$	Picen 1045.	$C_{22}H_{40}O_2$	Behenolsäure 708. 710. 711. 712. 713.
$C_{22}H_{16}$	$\alpha$ -Dinaphtostilben 1076.	$C_{22}H_{40}O_3$ (?)	Oxybrassidinsäure 711. 712. 726.
$C_{22}H_{18}$	$\alpha$ -Dinaphtyläthan 1076.	$C_{22}H_{40}O_4$	Dioxybehenol - oder Behenoxylsäure 710.
— 22 II —		$C_{22}H_{42}O_2$	Erukasäure 693. 706. 707. 708. 709. 714. 743.
$C_{22}H_{18}O_2$	Picenchinon 1045.	—	Isoerukasäure 706. 707.
$C_{22}H_{15}Cl_3$	Di- $\alpha$ -naphtyltrichloräthan 1075.	—	Brassidinsäure 706. 714. 743.
$C_{22}H_{16}O$	Aethylidendi- $\beta$ -naphtylenoxyd 1077.	$C_{22}H_{42}O_3$	Oxybehensäure 708. 726.
—	Methyldinaphtoxanthen 1224.	—	Oxybrassidinsäure 711. 712. 726.
$C_{22}H_{16}O_3$	Orcinphtalein 1380.	$C_{22}H_{44}O_2$	Behensäure 693. 706. 716.
$C_{22}H_{16}Br_2$	$\alpha$ -Dinaphtostilbenbromid 1076.	$C_{22}H_{44}O_4$	Dioxybehensäuren 743.
—	Dibromdinaphtyläthan 1076.	—	Dioxybehensäure 706. 707. 711.
$C_{22}H_{18}O_2$	Desylacetophenon 1488.	— 22 III —	
$C_{22}H_{18}O_4$	Phtalsäure - p - Kresoläther 1386.	$O_{22}H_{18}OCl_3$	Di- $\alpha$ -naphtylenoxydtrichloräthan 1077.
$C_{22}H_{18}O_5$	Cotoin 1583.	—	Di- $\beta$ -naphtylenoxydtrichloräthan 1077.
$C_{22}H_{19}N$	Cinnamylidenbenzhydramin 1108.	$C_{22}H_{16}O_2N_2$	1, 4, 5 - Triphenylpyrazol-3-carbonsäure 1691.
$C_{22}H_{20}O_{10}$	Diacetylirigenin 1574.	$C_{22}H_{16}O_2N_6$	Resorcindiazo - p - tolunitril 1919.
$C_{22}H_{20}N_2$	n-Methyldiphenyltoluidihydrochinoxalin 1893.	$C_{22}H_{16}O_3N_2$	Körper aus Anthranilsäure und Acetessigester 1778.
—	Triphenyltetrahydropyrazin 1891.	$O_{22}H_{17}ON_3$	Anilinderivat des Naphtophenazinoxys 1896.
—	Tetramethyldichinolin 1797.	$C_{22}H_{18}ON_4$	o-Phenylendiaminderivat des Naphtophenazinoxys 1896.
$C_{22}H_{21}N_3$	Methenyldi - p - tolyltriamidotoluol 1512.	$C_{22}H_{18}O_2N_2$	Dibenzoyltetrahydrophthalazin 1840.
$C_{22}H_{22}O_3$	Campherfluorescein 1376. 1377.	—	Acetylbenziloximanil 1481.
$C_{22}H_{22}O_{11}$	Acetylscoparin 1584.		
$C_{22}H_{22}N_2$	Triphenylpiperazin 1891. 1892.		

$C_{22}H_{18}O_2N_4$	Körper aus Acetyldiphenylformamidylphenylhydrazin 1948.	$C_{22}H_{26}O_2N_2$	$\alpha$ -Dibenzoyltetramethylpiperazin 1873.
$C_{22}H_{18}O_7N_6$	Dialloxanyl-o-amiditolylamin 1161.	—	Sym. Diphenylcamphersäureamid 764.
$C_{22}H_{19}O_8N$	Acetyldeylanilid 1736.	$C_{22}H_{26}O_3N_2$	Gelsemin 1649. 1650. 1651.
$C_{22}H_{19}O_4N_3$	Acetylbeniloximhydrazon 1480.	$C_{22}H_{26}O_4N_2$	Di- $\gamma$ -benzoylamidopropyl-essigsäure 1824. 1825.
$C_{22}H_{19}O_8N_3$	Doppelverbindung aus Phenylcyanacrylsäureamid und Phenylcyanacrylsäureester 1301.	$C_{22}H_{26}O_6N_2$	Methylhydrastamid 1409.
$C_{22}H_{19}O_4N$	o-Kresolphtaleinoxim 1381.	$C_{22}H_{27}O_4N$	Corydalin 1646.
$C_{22}H_{19}NBr_2$	Dibromcinnamylidenbenzhydrilamin 1109.	$C_{22}H_{28}O_2N_2$	Dioxytetrahydronaphtyläthylendiamin 1039.
$C_{22}H_{20}O_2N_2$	Dibenzoyl-o-xylylendiamin 1839.	—	Propylcuprein 1623.
—	Dibenzoyl-o-amido- $\alpha$ -phenyläthylamin 1867.	$C_{22}H_{28}O_4N_2$	Di-p-toluidobernsteinsäureäthylester 1124.
$C_{22}H_{20}O_4N_2$	Körper aus Di-p-toluidobernsteinsäure und Essigsäureanhydrid 1124.	$C_{22}H_{41}O_2Cl$	Monochlorbrassidinsäure 708. 726.
$C_{22}H_{20}O_6N_4$	Thymochinin-di-o-nitranilid 1502.	$C_{22}H_{41}O_2Br$	Monobrombrassidinsäure 708. 726.
$C_{22}H_{21}O_8N$	m-Benzoyloxy-p-dimethylamidobenzophenon 1460.	$C_{22}H_{48}O_2J$	Jodbehensäure 693. 706.
$C_{22}H_{21}O_3N_3$	Benzoyldi-p-anisylguanidin 1182.	$C_{22}H_{48}O_3N$	Pelargonylamino-(13)-triskaidekansäure 712.
$C_{22}H_{22}ON_2$	Körper aus Anisylphenylketonchlorid und p-Amidodimethylanilin 1267.	—	Oxybrassidinsäureoxim 711 712. 713. 726.
—	Benzyliden-o-amidobenzyl-p-phenetidin 1850.	$C_{22}H_{45}ON$	Hexylpalmitylketoxim 834.
$C_{22}H_{22}O_2N_2$	o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl-p-phenetidin 1850.	— 22 IV —	
$C_{22}H_{22}O_5N_2$	Di-p-acetoluidobernsteinsäureanhydrid 1124.	$C_{22}H_{14}O_2NBr$	Diphenylmalein-p-bromanil 1381.
$C_{22}H_{22}N_4S_2$	Pyrazolderivat aus Di-thiodiacetylacetone 837.	$C_{22}H_{15}ON_4Br$	Benzoldisazo-Peribromnaphtol 1073.
$C_{22}H_{23}O_4N$	Benzoylsantoninoxim 1366.	$C_{22}H_{15}O_2N_4Br_3$	Tribromderivat des Körpers $C_{22}H_{16}O_2N_4$ 1948.
$C_{22}H_{23}O_5N$	Methylhydrastin 1409.	$C_{22}H_{24}O_3NJ$	$\gamma$ -Homochelidominmethyldid 1613.
$C_{22}H_{23}O_7N$	Guosopin 1659.	$C_{22}H_{26}O_4NBr$	Papaverinäthylbromid 1835.
—	Narcotin 1659.	$C_{22}H_{28}O_4N_2S_2$	Diphenylsulfohexahydronicotin 1771.
$C_{22}H_{24}O_2N_2$	Methylstrychnin 64.	$C_{22}H_{30}O_4N_2S_2$	Dibenzolsulfonoctahydronicotin 1773.
—	Körper aus Benzidin und Acetylacetone 1797.	$C_{22}H_{24}N_2Cl_2Hg$	p-Quecksilberdiphenyltetraäthyl-dimethyldiammoniumchlorid 1972.
$C_{22}H_{24}O_3N_2$	Methylhydrastimid 1409.	$C_{22}H_{24}N_2J_2Hg$	p-Quecksilberdiphenyltetraäthyl-dimethyldiammoniumjodid 1972.
$C_{22}H_{24}O_6N_2$	Methylhydrastinoxim 1409.	$C_{22}H_{36}O_2N_2Hg$	p-Quecksilberdiphenyltetraäthyl-dimethyldiammoniumoxydhydrat 1972.
—	Di-p-acetoluidobernsteinsäure + $H_2O$ 1124.	$C_{22}$ -Gruppe.	
$C_{22}H_{24}O_8N_6$	Tetranitroditertiärbutyl-diphenyläthylendiamin 1100.	$C_{22}H_{16}O_6$	Diacetylderivat des Körpers $C_{19}H_{12}O_4$ aus Pyrogallol 1256.
$C_{22}H_{25}O_7N$	Methylhydrastinhydrat 1409.		
$C_{22}H_{26}O_2N_2$	$\beta$ -Dibenzoyltetramethylpiperazin 1873.		

- $C_{23}H_{18}O_2$   $\beta$ -Dehydroamarsäureanhydrid 1495.  
 $C_{23}H_{18}N_2$  2, 6-Diphenyl-5-benzylpiazin 1885. 1889.  
 $C_{23}H_{20}O_2$  Amarsäureanhydrid 1491. 1493. 1494.  
 $C_{23}H_{20}O_2$   $\alpha$ -Dehydroamarsäure 1494.  
 —  $\beta$ -Dehydroamarsäure 1494.  
 $C_{23}H_{20}N_2$  2, 6-Diphenyl-4-benzylidihydropiazin 1885. 1888. 1890.  
 $C_{23}H_{22}O_2$  Amarsäure 1491.  
 $C_{23}H_{24}O_2$  Dimekonindimethylketon 1405.  
 $C_{23}H_{22}N_2$  n-Aethyldiphenyldihydrotolu-chinoxalin 1893.  
 $C_{23}H_{22}N_2$  Aethenylid-p-tolyltri-amido-toluol 1513.  
 $C_{23}H_{24}O_4$  Säure aus Amarsäureanhydrid und  $NH_3$  1494.  
 $C_{23}H_{22}N_2$  Phenylauramin 1164.  
 $C_{23}H_{24}O_2$  Tamacoaröl 716.

## — 23 III —

- $C_{23}H_{17}O_2N$  p-Tolyldiphenylmaleinimid 1361.  
 — Phenylamidonaphтолbenzoat 1815.  
 $C_{23}H_{18}ON_2$  Benzoylmono- $\beta$ -naphtylm-phenylendiamin 1156.  
 $C_{23}H_{20}O_5N_2$  Acetylgallacetobenzophenonmonohydraton 1458  
 $C_{23}H_{20}N_2S$   $\alpha$ -Phenyl- $\mu$ -s-dibenzylamidothiazol 1726.  
 —  $\alpha$ -Phenyl-n-benzyl- $\mu$ -s-benzylimidothiazolin 1726.  
 $C_{23}H_{21}O_2N$  Diphenacylbenzylamin 1884. 1885. 1887.  
 — Acetyldeacyl-p-toluid 1737.  
 —  $\beta$ -Dehydroamarsäureamid 1495.  
 $C_{23}H_{22}ON_2$   $\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -benzylidenhydrazon 1954.  
 — Amid aus Diphenacylbenzylamin 1885. 1887.  
 $C_{23}H_{22}O_5N$  Corycavin 1646.  
 $C_{23}H_{22}O_7N$  Acetohydrastin 1409.  
 $C_{23}H_{22}O_8N$  Amid der Säure  $C_{23}H_{24}O_4$  aus Amarsäureanhydrid 1494.  
 $C_{23}H_{26}O_4N_2$  Brucin 64. 1304. 1662. 1663.  
 $C_{23}H_{26}O_6N_2$  Di- $\gamma$ -benzoylamidopropylmalonsäure 1824.  
 $C_{23}H_{26}O_6N_2$  Thymin 1985  
 $C_{23}H_{26}O_7N_2$  Narceinoximanhydrid 1412.  
 $C_{23}H_{27}O_8N$  Narcein + 3  $H_2O$  1411. 1412.

- $C_{23}H_{27}O_6N$  Aponarcein 1413.  
 $C_{23}H_{28}O_6N_2$  Geissospermin 1659.  
 $C_{23}H_{28}O_6N_2$  Narceinoxim 1412.  
 $C_{23}H_{28}O_{11}N$  Tetracetylbenzylaminschleimsäureester 802.

## — 23 IV —

- $C_{23}H_{14}O_7N_2Br$  Dinitrobromsalicylsäure- $\beta$ -Naphtylätherphenylamin 1318. 1819.  
 $C_{23}H_{20}O_5N_2J$  Gelseminjodmethyolat + 2  $H_2O$  1650.  
 $C_{23}H_{34}O_4N_2J_2$  Dijodäthylinichin 1620.

 $C_{24}$ -Gruppe.

- $C_{24}H_{18}$  Triphenylbenzol 1443. 1444. 1468. 1469.  
 $C_{24}H_{12}$  Hexapropylbenzol 1023.

## — 24 II —

- $C_{24}H_{12}O_2$  Biacenaphtylidendon 1516.  
 $C_{24}H_{14}O_2$  Körper aus Naphtaldehydsäure 1516.  
 $C_{24}H_{17}N$   $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -naphtoindol 1739.  
 —  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\beta$ -naphtoindol 1738. 1739.  
 $C_{24}H_{17}N_2$  Phenylindulin 1899.  
 $C_{24}H_{18}O$  Triphenylphenol 1468.  
 $C_{24}H_{18}O_2$  m-Xylaldiphenylmaleid 1362.  
 $C_{24}H_{18}O_4$  o-Benzoyl-Dibenzoylacetone 1497.  
 $C_{24}H_{18}O_6$  Phenacyldeoxyypiperonoin 1488.  
 $C_{24}H_{18}N_4$  Acenaphtenchinondihydrazon 1515.  
 — Phenomauvein 1597.  
 — B $_2$ -4-Anilidoindulin 1597.  
 $C_{24}H_{19}N_2$  Indulin 1902.  
 $C_{24}H_{20}O_2$  Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol 1468.  
 $C_{24}H_{20}O_4$  Benzooäther des Tetrahydro-naphtylenglycols 1037.  
 $C_{24}H_{20}O_6$  Resorcinphenylaceteindiacetat 1387.  
 $C_{24}H_{20}N_2$  Benzyliden-o-amidobenzyl- $\alpha$ -naphtylamin 1850.  
 — Benzyliden-o-amidobenzyl- $\beta$ -naphtylamin 1851.  
 $C_{24}H_{21}N_2$  Phenanthramidobutylphenazin 1190.  
 $C_{24}H_{23}N_2$  Benzilamidobutylphenazin 1190.  
 $C_{24}H_{26}O_2$  Körper aus Santonin 1373.  
 $C_{24}H_{26}O_{10}$  Dibenzoylschleimsäureester, 802.

$C_{24}H_{20}O_{12}$  Iridin 1574. 1575.  
 $C_{24}H_{20}N_2$  Diphenylnaphtochinoxalin 1893.  
 $C_{24}H_{22}N_2$  Diphenyldihydronaphtochinoxalin 1893.  
 $C_{24}H_{20}O_{15}$  Scopolin 1807.  
 $C_{24}H_{40}O_{21}$  Trehalose 895. 896.  
 $C_{24}H_{40}O_4$  Dioxybrassidinsäureäthylester 711.  
 — 24 III —  
 $C_{24}H_{18}ON_2$  Körper aus Acenaphtenchinon und  $NH_3$  1515.  
 $C_{24}H_{18}O_2Br_2$  Biacenaphtylidendiondibromür 1517.  
 $C_{24}H_{18}O_4N$  Benzoyloxanthrachinolinchinon 1810.  
 $C_{24}H_{14}O_2N_2$   $\alpha$ -Naphtalinindigo 1333. 1334.  
 —  $\beta$ -Naphtalinindigo 1333. 1334.  
 $C_{24}H_{16}O_4N_2$  o-Xylylendiphtalimid 1839.  
 $C_{24}H_{17}ON$  n-Benzylphenonaphtacridon 1820.  
 $C_{24}H_{17}O_4N$  Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure- $\alpha$ -Naphtyläther 1317. 1319.  
 — Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure- $\beta$ -Naphtyläther 1317. 1319.  
 — m-Nitroxylaldiphenylmaleid 1362.  
 $C_{24}H_{17}O_4N_2$  Anilidohippuroflavin 1264.  
 $C_{24}H_{18}O_8S_2$  Phenylsulfonylsulfobenzid 1123.  
 $C_{24}H_{19}ON$  m-Xylaldiphenylmaleimidin 1362.  
 — Desyl- $\beta$ -naphtalid 1737.  
 $C_{24}H_{19}ON_2$  Dianilidochinonanil 1096.  
 $C_{24}H_{19}O_2N$   $\beta$ -Truxyllsäureanil 1363.  
 $C_{24}H_{19}O_2N_2$  Phenanthranitrobutylphenazin 1191.  
 $C_{24}H_{20}ON_2$  o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl- $\alpha$ -naphtylamin 1851.  
 — o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl- $\beta$ -naphtylamin 1851.  
 $C_{24}H_{20}ON_4$  Naphtaldehydsäurehydrazon 1516.  
 $C_{24}H_{20}O_2N_2$   $\beta$ -Truxyllsäurephenylhydrazid 1364.  
 $C_{24}H_{20}O_2N_4$  o-Tolylazo-1-o-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure 1691.  
 $C_{24}H_{20}O_4N_2$  Methylobrucin, Drehungsvermögen der Salze 64.

$C_{24}H_{20}O_5N_2$  Körper aus m-Homoanthranilsäure und Acetessigester 1778.  
 $C_{24}H_{21}O_2N$   $\alpha$ - $\beta$ -Dimethylcinnamylpyrrol 1682.  
 — Oxim des Ketoxytriphenyltetrahydrobenzols 1468.  
 $C_{24}H_{21}O_2N_2$  Benzilnitrobutylphenazin 1191.  
 $C_{24}H_{21}O_2N$   $\beta$ -Truxillanilsäure 1363.  $\gamma$ -Truxillanilsäure 1364.  
 $C_{24}H_{23}O_2N_2$  Dibenzoyltetrahydrodimethylpheniazin 1869.  
 $C_{24}H_{23}O_2N_4$  Körper aus Paracotoin und Phenylhydrazin 1582.  
 $C_{24}H_{23}O_4N_2$  Paracotoinanilid 1582.  
 $C_{24}H_{23}O_7N_2$  Methylenchininoximsäure 1808.  
 $C_{24}H_{23}O_4N_2$  Dibenzoyldiamidonitrobutylbenzol 1191.  
 $C_{24}H_{24}O_2S_2$   $\beta$ -Trithiomethyl-m-oxybenzaldehyd + 2  $C_2H_6$  1433.  
 $C_{24}H_{24}O_2N_4$  Thymochinon-di-p-nitro-  
toluid 1502.  
 $C_{24}H_{25}O_2N_2$  Benzoyldi-p-phenetylguanidin 1181.  
 $C_{24}H_{25}O_2N$  Narceinmethylester 1412.  
 $C_{24}H_{26}O_2N_2$  Ditolylcampfersäureamid 764.  
 $C_{24}H_{43}ON_2$  Stearinsäurehydrazid 1964.  
 $C_{24}H_{47}O_2N$  Oxybrassidinsäureoximäthylester 712.  
 $C_{24}H_{47}O_2N$  Pelargonylamino-(13)-triskaidekensäureäthylester 712.

## — 24 IV —

$C_{24}H_{24}O_{10}N_2S$  Chininsäuresulfonmethylester 1808.  
 $C_{24}H_{26}ON_2P$  Orthophosphorsäureäthylanilid 1127.  
 $C_{24}H_{24}O_4N_2Hg_2$  p-Quecksilberdiphenyltetraäthylquecksilberdiammoniumacetat 1971.

 $C_{25}$ -Gruppe.

$C_{25}H_{23}$  Doppelverbindung aus Triphenylmethan und Benzol 1032.

## — 25 II —

$C_{25}H_{18}O_7$  Triacetylderivat des Körpers  $C_{15}H_{15}O_4$  aus Pyrogallol 1256.

- $C_{23}H_{18}O_8$  Acetylderivat des Farbstoffes  $C_{11}H_{12}O_8$  aus Pyrogallol 1257.  
 $C_{23}H_{20}O_4$  Diacetyldioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan 1224.  
 $C_{23}H_{22}N_2$  Aethyldiphenyldihydro-naphtimidazol 1149.  
 $C_{31}H_{22}N_2$  Diphenyldiamidodiphenylmethan 1250.  
 $C_{23}H_{26}O_8$  Dimethylamarsäure 1493.  
 $C_{23}H_{26}O_7$  Acetessigester-Benzalbenzoylbrenztraubensäureester 1473.  
 $C_{23}H_{22}N_4$  Hexamethyltriamidophenyl-acridin (Rubifucsin) 1818. 1819.  
 — 25 III —  
 $C_{22}H_{19}N_2Cl$  Diphenylhydrazon des p-Chlorbenzophenons 1961.  
 $C_{22}H_{20}ON_2$  Tetraphenylharnstoff 764.  
 $C_{22}H_{20}N_8S$  Azobenzolthiocarbamin 1161.  
 $C_{23}H_{23}N_8S_2$   $\alpha$ -Phenyldithiobenzylid-c-methylketuret 1116.  
 $C_{23}H_{27}N_8S_2$   $\alpha$ -Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret 1119.  
 —  $\beta$ -Aethylpropyltriphenylpseudodithiobiuret 1119.  
 $C_{23}H_{21}ON_2$  Methylviolett 135.  
 $C_{23}H_{31}O_8N$  Narceïnäthylester 1412.  
 — 25 IV —  
 $C_{23}H_{21}O_3N_8S_2$  s-Disulfobenzoessäuretri-anilid 1285.  
 $C_{23}H_{23}O_3N_8S$  Diphenyldiamidodiphenylmethansulfosäure 1254.  
  
 $C_{26}$ -Gruppe.  
 $C_{26}H_{16}$  Dibiphenylenäthen 1042.  
 $C_{26}H_{26}$  Tetraphenyläthan 1022. 1032.  
 — 26 II —  
 $C_{26}H_{18}O_8$  Aether des Xanthydrols 1258.  
 $C_{26}H_{18}N_2$  Körper aus Di-o-diamidodiphenyl und Benzil 1740.  
 $C_{26}H_{18}N_4$  Naphtylroth 1899.  
 $C_{26}H_{20}O_8$  Acetyltriphenylphenol 1468.  
 $C_{26}H_{20}N_2$  Benzildianil 1460. 1481.  
 $C_{26}H_{20}N_2$   $\beta$ -Dinaphtyl-m-phenylendi-amin 1814.  
 — Di- $\beta$ -naphtyl-m-phenylendi-amin 1156. 1157.  
 $C_{26}H_{21}N$  p-Benzylidenamidotriphenylmethan 1146.  
 $C_{26}H_{22}N_2$  Diphenylhydrazone des Tolylphenylketons 1961.  
 — Phenylbenzylphenylbenz-nylamidin 1422. 1423.  
 — Körper aus Di-o-diamidodiphenyl 1740.  
 — Benzoinanilanilid 1460.  
 $C_{26}H_{22}N_4$  Benzilosazon 1739.  
 — Tetrazon aus Benzaldehydhydrazon 1963. 1964.  
 — Dimethylphenomauvein 1597.  
 $C_{26}H_{22}N_8$  Diformazyl 1729.  
 $C_{26}H_{24}O_2$  Di- $\alpha$ -äthoxynaphtostilben 1078.  
 $C_{26}H_{24}O_6$  Pentaglycerintribenzoat 659.  
 $C_{26}H_{26}O_4$  Phtalsäure- $\psi$ -Cumenoläther 1385.  
 $C_{26}H_{22}O_{14}$  Rubierythrinsäure 1593.  
 $C_{26}H_{22}O_8$  Körper aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und Piperidin 1361. 1362.  
 $C_{26}H_{44}O$  Cholesterin 693.  
 — 26 III —  
 $C_{26}H_{16}O_2N_2$  Biacridonyl 1817.  
 $C_{26}H_{16}O_8S_2$  Schwefligsäuraphenylal-zarinäther 1518.  
 $C_{26}H_{17}O_2N$   $\beta$ -Naphtyldiphenylmalein-imid 1361.  
 $C_{26}H_{17}O_4N$  Fluoresceinanilid 1381.  
 $C_{26}H_{18}O_2N_2$  Körper aus Fluoran und Phenylhydrazin 1946.  
 $C_{26}H_{19}O_3N$  Phenolphaleinanilid 1381. 1382.  
 $C_{26}H_{19}O_4N$  Dibenzoyldioxybenzylpyri-din 1758.  
 $C_{26}H_{20}ON_2$  Benzilmonodiphenylhydr-azon 1961.  
 $C_{26}H_{20}O_2N_2$  o-Nitrobenzyliden-p-ami-dotriphenylmethan 1146.  
 —  $\beta$ -Nitrobenzyliden-p-ami-dotriphenylmethan 1146.  
 $C_{26}H_{20}O_2N_4$  Dinitrosoderivat des Kör-pers  $C_{26}H_{22}N_2$  1740.  
 $C_{26}H_{21}ON$  o-Oxybenzylidenamidotri-phenylmethan 1146.  
 $C_{26}H_{22}ON_2$  Diphenylhydrazone des Anisylphenylketons 1960. 1961.  
 $C_{26}H_{22}O_2N_2$  Körper aus Diphenyl-phtalid und Phenylhydr-azin 1946.  
 $C_{26}H_{22}O_4N_4$  o-Tolidinazohydrochinon 1934.  
 $C_{26}H_{22}O_8S_2$  p-Tolylsulfonoxysulfoben-zid 1123.  
 $C_{26}H_{22}O_2Cl_2$  Di- $\alpha$ -äthoxynaphtyltri-chloräthan 1078.

- $C_{26}H_{22}O_2Cl_2$  Di- $\beta$ -Äthoxynaphtyltrichloräthan 1078.  
 $C_{26}H_{24}O_4Br_2$  Diäthoxydinaphtostilbenbromid 1078.  
 $C_{26}H_{26}O_2N_2$  Benzoylcinchonin 1631.  
 $C_{26}H_{26}O_2N_2$  Benzoylchitenin 1623. 1624.  
 $C_{26}H_{26}O_7N_2$  Di-Dimethylalloxanylo-amidoditolylamin 1161.  
 $C_{26}H_{27}O_7N_3$  Triphenylmethanderivat aus o-Dimethylamido-benzoesäure 1277.  
 $C_{26}H_{41}O_{11}N$  Aconin 1601. 1602.

## — 26 IV —

- $C_{26}H_{20}O_4Cl_2Al_2$  Körper aus Phenylbenzoat 1974.

 $C_{27}$ -Gruppe.

- $C_{27}H_{22}N_2$  Benzylidendesoxybenzoinphenylhydrazon 1467. 1491.  
 — Benzilanil-p-tolil 1461.  
 — Hydrazon des Körpers  $C_{21}H_{16}O$  aus Benzamaron 1493.  
 $C_{27}H_{22}N_2$  Dibenzyliden-o-amidobenzylphenylhydrazin 1860.  
 $C_{27}H_{24}N_2$  Benzoinanil-p-toluid 1461.  
 $C_{27}H_{24}N_2$  Benzoin-p-tolilanilid 1461.  
 $C_{27}H_{26}O_4$  Desoxybenzoin-Benzalacetessigester 1473.  
 $C_{27}H_{27}N$  Tristyrilamin 1142.  
 $C_{27}H_{28}N_5$  Octomethyltetramidophenylacridin 1819.  
 $C_{27}H_{46}O_8$  Cerberin 1571.  
 $C_{27}H_{46}O_{14}$  Digitonin 1573.  
 $C_{27}H_{34}O$  Myriston 834.  
 $C_{27}H_{34}O_2$  Cerotinsäure 715. 718.  
 $C_{27}H_{36}O$  Dimyristylcarbinol 834.  
 — Cerylalkohol 718.

## — 27 III —

- $C_{27}H_{17}O_3N$  o-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethanoxyd 1415.  
 — m-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethanoxyd 1415.  
 — p-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethanoxyd 1415.  
 $C_{27}H_{19}O_4N$  o-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethan 1415.  
 — m-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethan 1415.  
 $C_{27}H_{26}O_2N_4$  Spaltungsproduct des  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -di-diphenylformamidylphenylhydrazins 1948.

- $C_{27}H_{21}O_2N_2$  Trinitrophloroglucin - Tribenzyläther 1082.  
 $C_{27}H_{22}N_2Cl$  Dibenzyliden-o-amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin 1860.  
 $C_{27}H_{22}N_2Br$  Dibenzyliden-o-amidobenzyl-p-bromphenylhydrazin 1860.  
 $C_{27}H_{27}O_2N_4$  Gallacetobenzophenonhydrazon 1458.

## — 27 IV —

- $C_{27}H_{19}O_2N_4Br$  Bromderivat des Körpers  $C_{27}H_{22}O_2N_4$  1949.  
 $C_{27}H_{20}O_7NP$  Phosphorsäureester der Aethylantibenzhydroximsäure 1266.

 $C_{28}$ -Gruppe.

- $C_{28}H_{26}$  Kohlenwasserstoff aus  $\alpha$ -Santogendilacton 1373.

## — 28 II —

- $C_{28}H_{16}O$  Tetraphenylenfurfuran 1469.  
 $C_{28}H_{16}O_2$   $\alpha$ -Naphtofluoran 1385.  
 —  $\beta$ -Naphtofluoran 1385.  
 $C_{28}H_{16}O_2$  Salicylid 627. 628. 1321. 1323. 1324.  
 $C_{28}H_{18}O_2$  Körper aus Acetylphenanthrenhydrochinon 1469.  
 $C_{28}H_{19}O_6$  Dinaphtosalicylresorcin 1463.  
 $C_{28}H_{19}O_4$  Bryogenin 1571.  
 $C_{28}H_{20}O_4$  Dibenzoyl- $\beta$ -o-dioxystilben 1434.  
 — Dibenzoyl-m-dioxystilben 1435.  
 — Dibenzoyl-p-dioxystilben 1435.  
 $C_{28}H_{20}N_2$  Tetraphenylpyrazin 1890.  
 $C_{28}H_{22}N_2$  Körper aus o-o-Diamidoditolyl und Benzil 1740.  
 $C_{28}H_{22}N_4$  Dibenzylidendiamidotolazon 1841.  
 $C_{28}H_{24}N_2$  Benzildi-p-tolyl 1461.  
 $C_{28}H_{26}N_2$  Körper aus o-o-Diamidoditolyl und Benzil 1740.  
 — Benzoin-p-tolyl-p-toluid 1461.  
 $C_{28}H_{27}N_6$  Methylderivat des Diphenylformamidylphenylhydrazins 1949.  
 $C_{28}H_{28}O$   $\alpha$ - $\beta$ -Dicumyl- $\alpha'$ -phenylfurfuran 1488.  
 $C_{28}H_{20}O_4$  Phenacyldesoxycuminoin 1488.  
 $C_{28}H_{34}O_2$  Wachs aus Kamala 1595.

## — 28 III —

- $C_{28}H_{15}O_8N$  Benzoyl- $\alpha$ -nitroalizarin 1522.  
 $C_{28}O_{14}O_8Br_2$  Tribenzoyldibromgallussäure 1397.  
 $C_{28}H_{20}O_4Br_2$  Dibenzoyl- $\beta$ -o-dioxystilbendibromid 1434.  
 $C_{28}H_{21}O_4N$  Orcinphthaleinanalid 1382.  
 — Fluoresceiniliddimethyläther 1381.  
 $C_{28}H_{22}ON_6$  Dibenzoylazoxoldihydrazon 1499. 1501.  
 $C_{28}H_{25}O_4N_4$  Dibenzoyloxaniliddioxim 1007.  
 $C_{28}H_{22}O_6N_4$  Dibenzoyldi-o-nitrodiphenyläthylendiamin 1100.  
 $C_{28}H_{22}O_8N$  Phenolphthaleinanalidimethyläther 1382.  
 $C_{28}H_{27}O_6N$  Benzylhydrastin 1410.  
 $C_{28}H_{28}O_5N_2$  Benzylhydrastimid 1410.  
 $C_{28}H_{28}O_6N_2$  Benzylhydrasteinoxim-anhydrid 1410.  
 $C_{28}H_{28}O_7N$  Hydrastinbenzylhydroxyd 1410.  
 — Benzylhydrastein 1410.  
 $C_{28}H_{30}O_6N_2$  Benzylhydrastamid 1410.  
 $C_{28}H_{46}O_8N_2$  Phenylhydrazid der Oxybrassidinsäure 711. 726.

## — 28 IV —

- $C_{28}H_{28}O_6NJ$  Hydrastinbenzyljodid 1409.

 $C_{29}$ -Gruppe.

- $C_{29}H_{21}N_3$  Iso-p-tolylrosindulin 1901.  
 $C_{29}H_{24}O_8$  Tetraacetyltetraoxydinaphylmethan 1225.  
 $C_{29}H_{24}N_2$  1, 2, 6-Triphenyl-4-benzyl-dihydropiazin 1885 1890.  
 $C_{29}H_{21}N_3$  Tetramethylphenyltriamidotriphenylmethan 1101. — Pikrat 1102.  
 $C_{29}H_{22}N_4$  Base aus Tolidin und Formaldehyd 1167.  
 $C_{29}H_{38}O_2$  Dimyristylcarbinylacetat 834.  
 — Essigsäurecerylester 717.

## — 29 III —

- $C_{29}H_{20}O_5N_2$  Kohlensäureester der Benzilmonoxime 1481. 1482.  
 $C_{29}H_{22}ON_2$  Triphenylmethanazo- $\beta$ -naphtol 1146.  
 $C_{29}H_{22}ON$   $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -Triphenyl- $\gamma$ -Benzoylbuttersäurenitril 1467.  
 $C_{29}H_{22}N_3S_2$   $\alpha$ -Phenyl-c-phenyldithiobenzylalduret 1117.

- $C_{29}H_{27}ON_3$  Dibenzyliden-o-amido-benzyl-p-phenethylhydrazin 1861.  
 $C_{29}H_{30}O_6N_2$  Di-( $\gamma$ -phthalimidopropyl)-malonsäureäthylester 1824.  
 $C_{29}H_{31}O_6N_3$  Narceinphenylhydrazon-anhydrid 1412.

## — 29 IV —

- $C_{29}H_{30}O_2N_4S$  Sulfoharnstoff a. 4-Amido-4'-äthoxydiphenylamin 1926.

 $C_{30}$ -Gruppe.

- $C_{30}H_{18}O_4$  Bisphenyldiketohydrinden 1478. 1479.  
 $C_{30}H_{20}N_4$  Magdalaroth 1899. 1902.  
 $C_{30}H_{24}O_6$   $\beta$ -Truxillfluorescein (Hydrat) 1363.  
 $C_{30}H_{24}N_2$  2, 6-Diphenyl-3, 5-dibenzylpiazin 1885. 1889.  
 $C_{30}H_{26}N_2$  1, 4-Dibenzyl-2, 5-diphenyl-dihydropiazin 1884. 1886.  
 — 1, 4-Dibenzyl-2, 6-diphenyl-dihydropiazin 1885. 1888. 1889.  
 $C_{30}H_{24}O_4$  Bisdihydrosantinsäure 1368.  
 — Santonon 1367. 1374. 1375.  
 $C_{30}H_{26}O_4$   $\alpha$ -Santogendilacton 1373. 1374.  
 $C_{30}H_{30}O_6$  Santononsäure 1368. 1370.  
 — Disantonige Säure 1368.  
 $C_{30}H_{48}O_8$  Urson 1585.  
 $C_{30}H_{32}O_{14}$  Glycosid 1570.  
 $C_{30}H_{30}O_3$  Melissinsäure 718.  
 $C_{30}H_{32}O$  Myricylalkohol 718.

## — 30 III —

- $C_{30}H_{18}ON_3$  Biacenaphtylidendionhydrazon 1517.  
 $C_{30}H_{18}O_4N_2$  Naphtindon aus Magdalaroth 1899.  
 $C_{30}H_{18}O_5Cl_2$  Salicylidchloroform 627. 1321. 1324.  
 $C_{30}H_{19}ON_3$  Naphtindon aus Magdalaroth 1899.  
 $C_{30}H_{22}O_2N_2$  Dibenzoyl-1, 4-dihydro-2, 3-diphenylpiazin-1880.  
 — Dibenzoylmono- $\beta$ -naphtylm-phenylendiamin 1156.  
 $C_{30}H_{22}O_4N_4$  Dianilidohippuroflavin 1264.  
 $C_{30}H_{22}O_6N_2$  Verbindung aus Hippuroflavin und Phenol 1264.  
 $C_{30}H_{24}O_3N_2$  Diacetyldi- $\beta$  naphtylm-phenylendiamin 1157.



- $C_{20}H_{24}O_4N_4$  Dihydrodianilidohippuroflavin 1265.  
 $C_{20}H_{24}O_5N_4$  Säure aus Dianilidohippuroflavin und KOH 1264.  
 $C_{20}H_{22}O_4N$  Orcinphthaleinanilidimethyläther 1382.  
 $C_{20}H_{22}ON_2$  Phenylhydrazon d. Ketoxotriphenyltetrahydrobenzols 1468.  
 $C_{20}H_{22}O_2N_2$  Diacetylverbindung d. Körpers  $C_{16}H_{22}N_2$  1740.  
 —  $\gamma$ -Truxillsäureanilid 1364.  
 $C_{20}H_{22}O_6N_4$  Sym. Dibenzamidodianilidobernsteinsäure 1264.  
 $C_{20}H_{22}O_2N_2$  Diphenyläthyloxamid 1963.  
 $C_{20}H_{24}O_3N_4$  Dihydrazon aus der Säure  $C_{18}H_{22}O_7$  812.

## — 30 IV —

- $C_{20}H_{24}ON_5P$  o-Phosphorsäure- $\alpha$ -naphthalid 1128.  
 — o-Phosphorsäure- $\beta$ -naphthalid 1127.  
 $C_{20}H_{26}O_4Br_3P$  Tribromthymylphosphorsäureäther 1052.

 $C_{21}$ -Gruppe.

- $C_{21}H_{20}O_7$  Dibenzoylcitraconfluorescein 1376.  
 $C_{21}H_{20}O_{11}$  Tribenzoylschleimsäureester 802.  
 $C_{21}H_{24}N_2$  Diäthylidibenzylamidodiphenylmethan 1238.  
 $C_{21}H_{32}O_2$  Palmitinsäurepentadecylester 680.  
 $C_{21}H_{24}O$  Myricylalkohol 656. 657.

## — 31 III —

- $C_{21}H_{22}O_4N$  Diacetyl-m-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethan 1415.  
 $C_{21}H_{25}O_2N_2$  o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl- $\beta$ -naphtylhydrazin 186.

 $C_{22}$ -Gruppe.

- $C_{22}H_{24}O_8$  o-Homosalicylid 627. 1322. 1323. 1330.  
 — p-Homosalicylid 1323.  
 $C_{22}H_{24}O_{10}$  Dibenzoylirigenin 1574.  
 $C_{22}H_{24}N_4$  Tetraphenyldipiazin 1881.  
 $C_{22}H_{26}O_4$  Aethylester der camphotischen Säure 768.

## — 32 III —

- $C_{22}H_{20}O_7S$  Schwefelsäurephenylanthrapurpurinäther 1518.

- $C_{22}H_{20}O_{11}S_2$  Dischwefligsäurediphenylgalleinäther 1518.  
 $C_{22}H_{24}O_4N_2$  Bernsteinsäureester der Benzilmonoxime 1482.  
 $C_{22}H_{20}O_4N_2$  Dibenzoyl-1,4-dihydrodimethoxyphenylpiazin 1882.  
 $C_{22}H_{22}O_4N_4$  Dihydro-o-toluidohippuroflavin 1265.  
 $C_{22}H_{40}O_7N_4$  Urobilin 1588.  
 $C_{22}H_{40}O_5N$  Veratrin (Cevadin) 1664.

## — 32 IV —

- $C_{22}H_{22}O_4N_4Fe$  Hämatin 1981. 1982.

 $C_{23}$ -Gruppe.

- $C_{23}H_{22}N_2$   $\beta$ -Naphtalidomesophenylphennaphtacridin 1814.  
 $C_{23}H_{24}O_5$  Körper aus Desoxybenzoin und Furfurol 1495.  
 $C_{23}H_{20}O_3$  Desoxybenzoin-Benzalbenzoylbrenztraubensäureester 1473. 1474.  
 $C_{23}H_{22}O_5$  Pentaerythrittetrabenzoat 659.  
 $C_{23}H_{23}O$  Psyllostearylalkohol 657.

## — 33 III —

- $C_{23}H_{45}O_{12}N$  Aconitin 1600. 1601. 1602. 1603. 1604.  
 — Isaconitin 1601. 1602. 1603.

 $C_{24}$ -Gruppe.

- $C_{24}H_{24}O_9$  Bryonin 1571.  
 $C_{24}H_{26}O_4$  Dibenzylphenolphthalein 1377.  
 $C_{24}H_{24}N_2$  Phenacyldeoxycuminoinphenylhydrazon 1489.  
 $C_{24}H_{46}O_{10}$  Jalappin 1575.  
 $C_{24}H_{22}O_{10}$  Ipomeinsäure 1574.

## — 34 III —

- $C_{24}H_{22}O_7N_2$  Fluorescein-Diphenylbicarbonat 1377.  
 $C_{24}H_{22}O_7N$  Tribenzoylgallanilid 1392. 1393.  
 $C_{24}H_{24}O_4N_2$  Aethylen-di-diphenylmaleinimid 1361.  
 $C_{24}H_{24}O_6N_2$  Phenolphthalein - Diphenylbicarbonat 1377.  
 $C_{24}H_{28}O_5Cl_2$  o-Homosalicylidchloroform 627. 1322. 1330.  
 $C_{24}H_{20}ON_6$  Acetyl- $\alpha$ -diphenylformamidyldiphenylhydrazin 1948.  
 $C_{24}H_{47}O_{12}N$  Homisaconitin 1602.

## — 34 IV —

- $C_{24}H_{24}O_2Cl_4Al_2$  Körper aus  $\beta$ -Naphthol 1975.  
 $C_{24}H_{24}O_4Cl_4Al_2$  Körper aus Benzoylnaphthol 1974.

 $C_{23}$ -Gruppe.

- $C_{23}H_{23}N$  Pentaphenylpyridin 1490. 1491.  
 $C_{23}H_{23}O_2$  Benzamaron 1467. 1489. 1490. 1491. 1492. 1493.  
 — Isobenzamaron 1490.

## — 35 III —

- $C_{23}H_{27}O_4N$  m-Nitrobenzamaron 1492.

 $C_{24}$ -Gruppe.

- $C_{24}H_{28}O_2$  Körper aus Desoxybenzoïn und Acetophenon 1495.  
 $C_{24}H_{42}O_{21}$  Maltodextrin 894.  
 — Amylodextrin +  $H_2O$  56.

## — 36 III —

- $C_{36}H_{27}O_{10}Cl_2$  Tetrabenzoylchloralose 866.  
 $C_{36}H_{28}O_5N_2$  Körper aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und Chinaldin 1362.  
 $C_{36}H_{26}O_7N_2$  Benzylidenchininoximsäure 1808.  
 $C_{36}H_{30}O_{16}N_2$  Säure aus Polyporus ignarius 1600.

 $C_{37}$ -Gruppe.

- $C_{37}H_{34}O_{18}$  Bryoresin 1571.

## — 37 III —

- $C_{37}H_{36}O_9N_2$  Xanthalin 1659.  
 $C_{37}H_{38}O_9N_2$  Hydroxanthalin 1659.  
 $C_{37}H_{33}O_{11}N$  Veratrin 1600.

 $C_{38}$ -Gruppe.

- $C_{38}H_{30}$  Hexaphenyläthan 1300.

## — 38 II —

- $C_{38}H_{28}O_8$  Resorcinbenzeïn +  $H_2O$  1386.

## — 38 III —

- $C_{38}H_{24}O_4N_2$  m-Phenylendi-diphenylmaleinimid 1361.

## — 38 IV —

- $C_{38}H_{28}O_2Cl_4Al_2$  Körper aus Diphenyl 1975.

 $C_{39}$ -Gruppe.

- $C_{39}H_{22}ON_6$   $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -di-diphenylformamidylphenylhydrazin 1948.

 $C_{40}$ -Gruppe.

- $C_{40}H_{28}O_2N_2$  Dibenzoyldi- $\beta$ -naphtylm-phenylendiamin 1157.  
 — Dibenzoyl- $\beta$ -dinaphtylm-phenylendiamin 1814.  
 $C_{40}H_{30}O_6N_4$  o-Tolidinazohydrochinondibenzoat 1934.

## — 40 IV —

- $C_{40}H_{23}O_8Cl_4Al_2$  Körper aus Resorcin-dibenzoat 1974.

 $C_{42}$ -Gruppe.

- $C_{42}H_{30}O_6S_3$  Benzoyl- $\beta$ -Trithio-p-oxybenzaldehyd 1433. 1435.  
 — Tribenzoyl- $\beta$ -Trithio-m-oxybenzaldehyd 1432. 1435.  
 — Tribenzoyl- $\beta$ -trithiosalicylaldehyd 1432. 1434.  
 $C_{42}H_{47}O_{14}N_2$  Gelseminin 1650.

 $C_{44}$ -Gruppe.

- $C_{44}H_{24}O_{11}$  Dicotoin 1583.

## — 44 III —

- $C_{44}H_{28}O_{18}S_4$  Tetraschwefligsäuretetraphenylgalleinäther 1518.  
 $C_{44}H_{84}O_4N_2$  Oxybrasidinsäurehydrazid 713.

 $C_{45}$ -Gruppe.

- $C_{45}H_{64}O_5N_2$  Sorghin 1597.

 $C_{46}$ -Gruppe.

- $C_{46}H_{34}O_7N_2$  Körper aus Geissospermin 1659. 1660.

 $C_{48}$ -Gruppe.

- $C_{48}H_{22}O_{41}$  Synanthrin 903. 904.

 $C_{50}$ -Gruppe.

- $C_{50}H_{44}O_4Cl_4Al_2$  Körper aus Reten 1975.

 $C_{61}$ -Gruppe.

- $C_{61}H_{50}O_{21}$  Benzophlobaphen 1260.

$C_{52}$ -Gruppe.

$C_{52}H_{20}O_{12}N$  Pentabenzoylpentaoxy-  
anthrachinolinchinon  
1811.

 $C_{54}$ -Gruppe.

$C_{54}H_{50}O_{12}N_4S_2$  Aethylpropyläther-  
schwefelsaures  
Strychnin 676...

 $C_{60}$ -Gruppe.

$C_{60}H_{104}O_{32}$  Inulin 902. 903.

## — 60 III —

$C_{60}H_{24}O_{25}N_{18}$  Fibroin 1992. 1993.

 $C_{72}$ -Gruppe.

$C_{72}H_{122}O_{61}$  Achroodextrin 891. 892.  
894.

$C_{72}H_{126}O_{63}$  Helianthenin 903. 904.

## — 72 IV —

$C_{72}H_{112}O_{22}N_{18}S$  Casein 1977. 1978. 2010.

— Fibrin 1978.

— Fibrinogen 1978.

— Mucin 1978.

$C_{72}H_{112}O_{22}N_{18}S$  Eiweiss 1976. 1977.  
1978. 2216. 2217. 2218  
2219.

 $C_{78}$ -Gruppe.

$C_{78}H_{52}Br_2$  o-Tridekaphenylendibromid  
1051.

$C_{78}H_{132}O_{26}$  Ipomoein 1574.

 $C_{96}$ -Gruppe.

$C_{96}H_{162}O_{51}$  Pseudoinulin 902. 903.

 $C_{120}$ -Gruppe.

$C_{120}H_{120}O_4$  Melissensäuremyricyläther  
718.

 $C_{125}$ -Gruppe.

$C_{125}H_{188}O_8$  Caramel 89.

 $C_{216}$ -Gruppe.

$C_{216}H_{268}O_{181}$  Erythroextrin 891. 892.

 $C_{648}$ -Gruppe.

$C_{648}H_{1080}O_{540}$  Amylodextrin 891. 894.

 $C_{652}$ -Gruppe.

$C_{652}H_{792}O_{132}N_{163}S$   $\delta$ -Achromoglobin 1981.

# Systematisches Register.

## I. Fettkörper oder Methanderivate.

### 1. Kohlenwasserstoffe.

Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$ , aus dem Pinakon des Methyläthylketons 656.  
Geraniolen  $C_{15}H_{26}$  1528. 1529. 1530.  
Pentaallylen  $C_{15}H_{26}$  1030.  
Stearopten  $C_{18}H_{34}$  1563.

### 2. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

#### A. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ .

Fluorchlorbrommethan  $CHClBrF$  632.

#### Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_3H_{12}$ .

Tertiärbutylcarbinchlorid  $C_4H_{11}Cl$  651.  
Amylenchlorid  $C_5H_{10}Cl_2$  624.  
Tertiärbutylcarbinbromid  $C_4H_{11}Br$  651.  
Pentaerithritetetrabromhydrin  $C_5H_8Br_4$  660.  
Tertiärbutylcarbinjodid  $C_4H_{11}J$  651.  
Bromid  $C_8H_{14}Br_4$ , a. d. Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$  656.

#### B. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ .

Verbindung  $C_6Cl_4$ , aus  $CHCl_3$  630.  
Tetraiodacetylen  $C_2J_4$  635.  
Triiodpropylen  $C_3H_3J_3$  700.  
Divinyldibromide  $C_4H_6Br_2$  661.  
Verbindung  $C_5H_8Cl$  aus Dimethylallen 624.  
Körper  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , aus Licareol 1526.

#### C. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ .

Pentachlorbutin  $C_4HCl_5$  701.  
Perchlorbutin  $C_4Cl_6$  630.

### 3. Nitroso- und Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

#### A. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ .

Dinitromethan  $CH_2O_2N_2$ . — Salze 641. 642.

Dinitroäthan  $C_2H_4O_2N_2$  643.

#### Derivate des Propan.

Secundäres Nitropropan  $C_3H_7O_2N$  636.  
Sec. Bromnitropropan  $C_3H_6O_2NBr$  636.  
Dinitropropan  $C_3H_5O_2N_2$  643.

#### Derivate der Butane.

Sec. Bromnitrobutan  $C_4H_9O_2NBr$  637.  
Sec. Nitrobutan  $C_4H_9O_2N$  636.

#### Derivate der Pentane.

Sec. Nitropentan  $C_5H_{11}O_2N$  637.  
Sec. Bromnitropentan  $C_5H_{10}O_2NBr$  637.  
Tertiäres Nitropentan  $C_5H_{11}O_2N$  636. 637.

Amylpseudonitrol  $C_5H_{10}O_2N_2$  637.

#### Derivate der Hexane.

Tertiäres Nitrohexan  $C_6H_{13}O_2N$  637.  
Bromnitrohexan  $C_6H_{12}O_2NBr$  639.  
Dimethylisopropylnitromethan  $C_6H_{13}O_2N$  640. 641.

#### Derivate der Heptane.

Sec. Nitroheptan oder Methylamyl-nitromethan  $C_7H_{15}O_2N$  640.  
Bromnitroheptan  $C_7H_{14}O_2NBr$  640.  
Tertiäres Nitroheptan  $C_7H_{15}O_2N$  637.

#### Derivate der Octane.

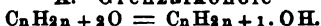
Secundäres Nitrooctan (Methylhexyl-nitromethan)  $C_8H_{17}O_2N$  640.  
Bromnitrooctan  $C_8H_{16}O_2NBr$  640.

B. Derivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ .

Propylennitrosochlorid  $C_3H_5ONCl$  644.  
Körper  $C_3H_5O_2N_2$  aus Propylen und Stickstoffperoxyd 644.

#### 4. Alkohole.

##### A. Grenzalkohole



Methylenhydroxybromid (Brommethylalkohol)  $CH_3OBr$  668.

Tertiärbutylcarbinol (Dimethyl.2.2. propanol.1)  $C_4H_{10}O$  650.

Alkohole  $C_3H_7O$ .

Aethylpropylcarbinol  $C_6H_{14}O$ .

Aethylpropylätherschwefelsäure  $C_6H_{14}O_4S$  675.

Tertiärer Hexylalkohol  $C_6H_{14}O$  655.

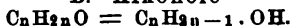
Dicaprylcarbinol  $C_{18}H_{38}O$  834.

Dinonylcarbinol  $C_{17}H_{36}O$  834.

Dimyristylcarbinol  $C_{27}H_{56}O$  834.

Myricylalkohol  $C_{31}H_{64}O$  656. 657.

##### B. Alkohole



Ungesättigter Alkohol  $C_3H_6O$  660.

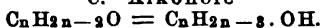
Methyläthyläthylcarbinol  $C_7H_{14}O$  655.

Methylheptenol  $C_8H_{16}O$  1529. 1545.

Methylheptylencarbinol  $C_8H_{16}O$  1544.

Psyllostearylalkohol  $C_{28}H_{56}O$  657.

##### C. Alkohole



Alkohole  $C_{10}H_{18}O$ .

Coriandrol  $C_{10}H_{18}O$  1526. 1533.

Coriandroltetrabromid  $C_{10}H_{18}OBr_4$  1526.

Geraniol  $C_{10}H_{18}O$  1527. 1528. 1529. 1532.

Licareol  $C_{10}H_{18}O$  1526. 1531. 1532. 1533.

Lirareoltetrabromid  $C_{10}H_{18}OBr_4$  1526. 1532.

Licarhodol  $C_{10}H_{18}O$  1526. 1527. 1528. 1533.

D. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Dibromhydrine  $C_4H_8O_2Br_2$  662.

2. Methyl-2,4-Butandiol  $C_4H_{10}O_2$  624.

Methyläthylpinakone  $C_6H_{12}O_2$  658.

Ditertiärbutyläthylenglycol (Tetra-

methyl-2.2.5.5. hexandiol-3.4)

$C_{10}H_{22}O_2$  650.

3,7-Dimethyl-2,8-dihydroxynonan  $C_{11}H_{24}O_2$  657.

E. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

Tetraglycerin  $C_8H_{18}O_3$  659.

Pentaglycerin  $C_8H_{18}O_3$  659.

Glycerin aus Methyläthyläthylcarbinol  $C_7H_{14}O_3$  656.

F. Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff.

Rac. Erythrit  $C_4H_{10}O_4$  663.

Pentaerythrittribromhydrin  $C_4H_8O_4Br_3$  660.

G. Alkohol mit fünf Atomen Sauerstoff.

Adonit  $C_5H_{12}O_5$  663. 664. 1579.

#### 5. Aether.

A. Derivate der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$ .

Derivate des Methyläthers.

Chlormethyloxyd  $C_2H_5OCl$  666. 669.

Sym. Dichlormethyläther  $C_2H_4OCl_2$  670.

Trichlormethyloxyd (Trichlormethyläther)  $C_2H_3OCl_3$  670. 671.

Tetrachlormethyläther  $C_2H_2OCl_4$  671.

Hexachlormethyläther  $C_2OCl_6$  671.

Brommethyloxyd  $C_2H_5OBr$  666.

Sym. Dibrommethyläther  $C_2H_4OBr_2$  667. 668.

Jodmethyloxyd  $C_2H_5OJ$  666.

Dijodmethyläther  $C_2H_4OJ_2$  666.

Aether  $C_2H_6O$ .

Chlormethyläthyläther  $C_3H_7OCl$  667.

Brommethyläthyläther  $C_3H_7OBr$  667.

Methylpropyläther  $C_4H_{10}O$  673.

Chlormethylpropyläther  $C_4H_9OCl$  667.

Brommethylpropyläther  $C_4H_9OBr$  667.

Chlormethylisobutyläther  $C_5H_{11}OCl$  667.

Aether  $C_2H_6O$ .

Isobutyläther  $C_4H_{10}O$  665.

Norm. Tertiärbutyläther  $C_4H_{10}O$  665.

Secundärbutylisobutyläther  $C_8H_{18}O$  665.

B. Derivate der ungesättigten Alkohole.

Propyläthyläther  $C_6H_{14}O$  665.

Isopropyläthyläther  $C_6H_{14}O$  665.

Oxyd  $C_8H_{16}O$  aus dem Alkohol  $C_8H_{18}O$  1545.

**Dimethylisopropylbutylenoxyd** $C_8H_{18}O$  1544. 1545.**Licarylmethyläther**  $C_{11}H_{20}O$  1526.**Licaryläther**  $C_{20}H_{34}O$  1526.**C. Aether mit zwei Atomen Sauerstoff.****Dioxyde**  $C_4H_8O_2$  662.**Triäthylglycerinäther**  $C_8H_{18}O_2$  665.**Allylglycidäther**  $C_6H_{10}O_2$  674.**Dipropyläthylenäther**  $C_8H_{18}O_2$  665.**Diisobutyläthylenäther**  $C_{10}H_{22}O_2$  665.**D. Aether mit drei Atomen Sauerstoff.****Glycerinäther.****Triäthylglycerinäther**  $C_8H_{18}O_2$  665.**Tetrabromdipropylglycerinäther** $C_8H_8O_2Br_4$  675.**Glycerindiallyläther**  $C_8H_{16}O_3$  675.**Essigsäureester des Glycerindiallyläthers**  $C_{11}H_{18}O_4$  675.**6. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.****A. Sulfide und Sulfone.****Dimethyläthylsulfinchlorid** $C_4H_{11}ClS$  806.**Disulfonsulfid**  $C_2H_2O_4S_2$  803.**Triäthylendisulfonsulfid** $C_8H_{18}O_4S_2$  817.**Methylsulfon**  $C_2H_5O_2S$  678.**Oxäthylmethylsulfon**  $C_4H_8O_3S$  678.**Diäthylenoxydsulfon**  $C_4H_8O_3S$  679.**Trimethylendisulfon**  $C_6H_{14}O_4S_2$  677.**Dichlortrimethylendisulfon**  $C_6H_8O_4Cl_2S_2$  677.**Dibromtrimethylendisulfon**  $C_6H_8O_4Br_2S_2$  678.**Diäthylendisulfon**  $C_4H_8O_3S_2$  678. 679.**Triäthylidentrisulfon**  $C_8H_{12}O_3S_3$  816. 817.**B. Sulfinsäuren.****Aethylendisulfinsäure**  $C_2H_4O_3S_2$  679.**Oxäthylsulfonmethylethylsulfinsäure** $C_4H_8O_5S_2$  Salze 678.**Oxäthylsulfonmethylethylsulfinsäurelacton** $C_4H_8O_5S_2$  678.**Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure** $C_4H_{10}O_5S_2$  Salze 679.**Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelacton** $C_4H_{10}O_5S_2$  679.**C. Sulfonsäuren.****Trichlormethylsulfonsäurechlorid** $CO_2Cl_3S$  809.**Oxäthylsulfonmethylethylsulfinsäurelacton**  $C_4H_8O_5S_2$  678.**Oxäthylsulfonäthylensulfinsäure** $C_4H_{10}O_5S_2$  Salze 679.**Oxäthylsulfonäthylensulfinsäurelacton** $C_4H_{10}O_5S_2$  679.**7. Amine.****A. Amine  $C_nH_{2n+3}N$ .****Methylaminderivate.****Thionylmethylamin**  $CH_3ONS$  911.**Methylaminchlorid**  $CH_3NCl_2$  1744.**Methylchloramin**  $CH_3NCl$  914.**Methyljodamin**  $CH_3NJ$  914.**Methylmethylenamin**  $C_2H_5N$  915.**Dimethylaminderivate.****Dimethylchloramin**  $C_2H_5NCl$  914.**Dimethylaminchlorid**  $C_2H_5NCl_2$  1744.**Trimethylaminderivate.****Trimethylaminchlorid**  $C_3H_7NCl_3$  1744.**Trimethylaminäthylenbromid** $C_3H_{10}NBr_2$  920. **$\beta$ -Propenyltrimethylammoniumbromid** $C_6H_{11}NBr$  920. Salze 921.**Isocrotyltrimethylammoniumbromid** $C_7H_{15}NBr$  Pt-Salz 920. — Perbromid 921.**Dibromisobutyltrimethylammoniumbromid** $C_7H_{15}NBr_3$  Salze 921.**Valeryltrimethylammoniumbromid** $C_8H_{19}NBr$  920. — Salze 921.**Hexamethyläthylendiaminbromür** $C_8H_{22}N_2Br_2$  920. — Salze 921.**Hexamethylpseudobutylendiaminbromür**  $C_{10}H_{26}N_2Br_2$  920. — Salze 921.**Hexamethyläthylendiaminbromid** $C_{11}H_{28}N_2Br_2$  920. — Salze 921.**Aethylaminderivate.****Thionyläthylamin**  $C_2H_5ONS$  911.**Aethylthionaminsäure**  $C_2H_5O_2NS$  912.**Aethylchloramin**  $C_2H_5NCl$  914.**Aethylmethylenamin**  $C_2H_5N$  915.**Diäthylchloramin**  $C_4H_{10}NCl$  914.**n-Propylaminderivate.****Thionyl-n-propylamin**  $C_3H_7ONS$  911.**n-Propylthionaminsäure**  $C_3H_7O_2NS$  912.**Propylchloramin**  $C_3H_7NCl$  1097.**Propyldichloramin**  $C_3H_7NCl_2$  1097.**Propylmethylenamin**  $C_3H_7N$  915.**Homotaurin**  $C_3H_7O_2NS$  1288. **$\mu$ -Methylhomotaurin**  $C_4H_{11}O_2NS$  1288.**Benzoylhomotaurin**  $C_{10}H_{13}O_2NS$  1288.**Dipropylchloramin**  $C_6H_{14}NCl$  1097.

Bromyldipropylamid  $C_6H_{14}NBr$  958.  
*i*-Butylaminderivate.  
*i*-Butylthionaminsäure  $C_4H_{11}O_2NS$  912.  
*i*-Butylthionaminsaures Isobutylamin  
 $C_6H_{22}O_2N_2S$  912.  
 Thionyl-*i*-butylamin  $C_4H_9ONS$  911.  
**Amylamin** (prim.)  $C_5H_{13}N$  638.  
*n*-Amylthionaminsäure  $C_5H_{13}O_2NS$  912.  
*n*-Amylthionaminsaures Amylamin  
 $C_{10}H_{26}O_2N_2S$  912.  
 Thionyl-*n*-amylamin  $C_5H_{11}ONS$  911.  
 Dibromylamylamid  $C_5H_{11}NBr_2$  958.  
**Diäthylcarbinamin** (3-Aminopentan)  
 $C_5H_{13}N$ . Salze 907.  
**Amine**  $C_6H_{15}N$ .  
 Äthyl-dimethyläthylamin  $C_6H_{15}N$ .  
 Salze 655.  
 Hexylamin  $C_6H_{15}N$  637.  
 $\beta$ -Methyl- $\epsilon$ -chloramylamin  $C_6H_{14}NCl$   
 1751.  
**Amine**  $C_7H_{17}N$ .  
 Heptylamin  $C_7H_{17}N$  637. 640.  
 Dipropylcarbinamin (4-Aminoheptan)  
 $C_7H_{17}N$  907. — Salze 908.  
**Octylamin**  $C_8H_{19}N$  640.  
**Diitobutylcarbinamin** (4-Amino-  
 2,6-dimethylheptan  $C_8H_{21}N$ . Salze  
 908.

#### B. Ungesättigte Amine.

**Diacetylallylamin**  $C_7H_{11}O_2N$  1261.  
**Butallylmethylcarbinthionylamin**  
 $C_6H_{11}ONS$  912.

#### C. Diamine.

**Dibenzoldisulfoäthylendiamid**  
 $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2$  1090.  
 $\alpha$ - und  $\beta$ -Dibenzoyldiamidoäthylen  
 $C_{16}H_{14}O_2N_2$  1712. 1713.  
**Derivate des Methylendiamins.**  
 Tetramethylmethylendiamin  $C_5H_{14}N_2$   
 915.  
 Tetraäthylmethylendiamin  $C_8H_{22}N_2$   
 915.  
 Tetrapropylmethylendiamin  $C_{13}H_{30}N_2$   
 915.

#### 8. Hydrazin und Hydroxylaminderivate.

$\beta$ -Methylhydroxylamin  $CH_3ON$ .  
 Salze 917. 918.  
 $\beta$ -Äthylhydroxylamin  $C_2H_5ON$  916.  
 917. 918.  
**Derivate der Benzylhydroxylamine.**  
 Thionyl- $\alpha$ -benzylhydroxylamin  
 $C_7H_7O_2NS$  1137.

**Benzylthionhydroxylaminsaures  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin**  $C_{11}H_{15}O_4N_2S$  1137.  
 Dibenzylthionharnstoff  $C_{15}H_{19}O_2N_2$  1137.  
 Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylaminbenzylester  $C_{14}H_{17}O_2N_2$  1135. 1136.  
 $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin  
 $C_9H_{11}O_2N$  1420. 1421.  
 $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin  
 $C_9H_{11}O_2N$  1420. 1421.  
 Diacetyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin  
 $C_{11}H_{15}O_4N$  1420. 1421.  
 $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin  
 $C_{14}H_{15}O_2N$  1419. 1421.  
 $\beta$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin  
 $C_{14}H_{15}O_2N$  1419. 1421. 1427.  
 Dibenzoyl- $\beta$ -benzylhydroxylamin  
 $C_{21}H_{17}O_2N$  1420. 1421. 1426.  
 Nitroso- $\alpha$ -dibenzylhydroxylamin  
 $C_{14}H_{14}O_2N_2$  1135. 1136.  
 $\beta$ -Dibenzylhydroxylamin  $C_{14}H_{15}ON$   
 1135.  
**Dimethylenhydrazin** (Formalazin)  
 $C_2H_4N_2$  815.  
 Isocyanantetabromid (Tetrabromformalazin)  $C_2N_2Br_4$  1012.  
**Thionyldiäthylhydrazon**  $C_4H_{10}ON_2S$   
 911.

#### 9. Aldehyde.

##### A. Aldehyde

$C_nH_{2n}O = C_nH_{2n+1} \cdot CHO$ .

**Formaldehydderivate.**  
 Monochlormethylal  $C_2H_3OCl$  672.  
 Sym. Dichlormethylal  $C_2H_3OCl_2$  672.  
**Acetaldehydderivate.**  
 Acetaldoxim  $C_2H_5ON$  813.  
 Oxyacetylacetaldoxim  $C_4H_7O_3N$  813.  
 Chloralacetaldoxim  $C_2H_3O_2NCl$  826.  
 Amidoacetaldehyd  $C_2H_5ON$ . Salze  
 817. 818.  
 Acetaldehydtrimethylammoniumchlorid  
 $C_5H_{15}ONCl$  819. — Salze 952.  
 Hippuraldehyd  $C_6H_7O_2N$  818.  
 Hippuraldehydphenylhydrazon  
 $C_{13}H_{15}ON_2$  818.  
 Acetaltrimethylammoniumchlorid  
 $C_5H_{15}O_2NCl$  819. — Salze 952.  
 Acetaltrimethylammoniumjodid  
 $C_5H_{15}O_2NJ$  819.  
 Benzoylacetamin  $C_{15}H_{15}O_2N$  818.  
 1832.  
 Benzolsulfoamidoacetal  $C_{15}H_{15}O_4NS$   
 1089.  
**Propionaldoxim**  $C_3H_7ON$  813.  
 Propylalkoholat des  $\alpha$ -Oxypropyl-  
 Propylaldehyds  $C_8H_{17}O_2$  820.  
 Butylaldoxim  $C_4H_9ON$  941.

**Amidovaleraldehyd**  $C_5H_{11}ON$  1749.  
**Essigsäures Hydrazon** des Amidovaleraldehyds  $C_5H_{11}O_2N_2$  1749.  
**Trimethyläthylaldehyd** (Dimethyl . 2.2. propanal. 1)  $C_5H_{10}O$  650.  
**Amidocapronaldehyd**  $C_6H_{13}ON$  1749.

### B. Ungesättigte Aldehyde.

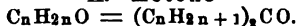
**Citronellaloxim**  $C_{10}H_{18}ON$  1525.  
**Aldehyd**  $C_{10}H_{16}O$ .  
**Citraloxim**  $C_{10}H_{17}ON$  1528.  
**Citralhydraxon**  $C_{10}H_{16}N_2$  1528.  
**Licareal**  $C_{10}H_{16}O$  1528. 1532.  
**Licarealoxim**  $C_{10}H_{17}ON$  1532.  
**Coriandral**  $C_{10}H_{16}O$  1526.

### C. Dialdehyde.

**Glyoxalphenylosazon**  $C_{14}H_{14}N_4$  818.  
**Aldehyd** der Diglycolsäure  $C_4H_6O_3$  660.  
**Phenylhydraxon** des Aldehyds der Diglycolsäure  $C_{10}H_{18}N_4O$  660.

## 10. Ketone.

### A. Ketone



#### Derivate des Acetons.

**Benzoyl ester** des Acetons  $C_{10}H_{10}O_2$  827.  
**Chloralacetoxim**  $C_3H_7O_2Cl_2$  822. 824.  
**Dibromchloralacetoxim**  $C_3H_5O_2Cl_2Br_2$  822.  
**Trichloräthylidenacetoxim**  $C_3H_3OCl_3$  824.  
**Chloralacetoxim**  $C_3H_5O_2NCl_2$  822. 824. 825.  
**p-Nitrophenylhydraxonacetoxim**  $C_9H_{11}O_2N_2$  1777.  
**Sym. Dijodacetoxim**  $C_3H_4OJ_2$  741. 829.  
**Sym. Tetrajodacetoxim**  $C_3H_2OJ_4$  741. 828.  
**Amidoacetoxim**  $C_3H_7ON$  952. — Salze 953. 954.  
**Methylphenylglyoxalosazon**  $C_{13}H_{16}N_4$  954.  
**Chlorisoximacetoxim**  $C_3H_5O_2NCl$  821.  
**Nitrosoxymethylglyoxim**  $C_3H_4O_2N_2$  821.  
**Nitrosoxymethylhydrazoxim**  $C_3H_{10}O_3N_4$  822.  
**Amidopropylmethylketon**  $C_5H_{11}ON$ . Salze 855.  
**Methyl-n-butylketoxim**  $C_6H_{13}ON$  834.  
**Methylamylketon**  $C_7H_{14}O$  640.  
**Methyl-i-amylketoxim**  $C_7H_{15}ON$  834.  
**Methylhexylketon**  $C_8H_{16}O$  640.

**Pinakolin** aus Methyläthylketon  $C_6H_{12}O$  656.

**Tetraäthylacetoxim**  $C_{11}H_{22}O$  1225.  
**Caprylon**  $C_{13}H_{26}O$  834.  
**Caprylonoxim**  $C_{15}H_{31}ON$  834.  
**Nonylon**  $C_{17}H_{34}O$  834.  
**Nonylonoxim**  $C_{17}H_{35}ON$  834.  
**Hexylpalmitylketon**  $C_{22}H_{44}O$  834.  
**Hexylpalmitylketoxim**  $C_{22}H_{45}ON$  834.  
**Myriston**  $C_{27}H_{54}O$  834.

### B. Ungesättigte Ketone.

**Keton**  $C_3H_4OCl_2$  aus Trichloracetyl-trichlorcrotonsäure 838.  
**Perchlorketon**  $C_3OCl_4$  aus der Säure  $C_3HO_2Cl_2$  840.  
**Ketone**  $C_6H_{14}O$ .  
**Methylheptenon**  $C_8H_{14}O$  1529.  
**Bromderivat** des Methylheptenons  $C_8H_{13}O_2Br$  1529.  
**Keton**  $C_8H_{14}O$  aus Cineolsäure 1545.  
**Oxim** des Phorons  $C_9H_{15}ON$  652.  
**Thujaketoxim**  $C_9H_{15}O$  1544.  
**Pseudoionon**  $C_{15}H_{20}O$  1442.  
**Keton**  $C_{14}H_{20}O$  632.  
**Oxim**  $C_{14}H_{21}ON$  des Ketons  $C_{14}H_{20}O$  632.

### C. Diketone.

#### Derivate des Acetylacetons.

**Isonitrosoacetylacetoxim**  $C_5H_8O_2N$  1681. 1682.  
**Oxymethylenacetylacetoxim**  $C_6H_8O_3$  730.  
**Aethoxymethylenacetylacetoxim**  $C_8H_{12}O_3$  730.  
**Acetylacetoxim - Harnstoff**  $C_6H_8ON_2$  970.  
 — Salze 971.  
**Acetylacetoxim - Thioharnstoff**  $C_6H_8N_2S$  971.  
**Diurimido-Acetylacetoxim**  $C_7H_{12}O_2N_4$  970. 971.  
**Dithiourimido-Acetylacetoxim**  $C_7H_{12}N_4S_2$  971.  
**Acetylacetoxim - O-carbonsäuremethylester**  $C_7H_{10}O_4$  1496.  
**Acetylacetoxim - O-carbonsäureäther**  $C_9H_{12}O_4$  1496.  
**Pentabromacetylacetoxim**  $C_5H_3O_3Br_5$  783.  
**Dithiodiacetylacetoxim**  $C_{10}H_{14}O_4S_2$  836.  
 **$\alpha$ -Aethylacetylacetoxim**  $C_7H_{12}O_2$  1472.

### D. Ketone mit drei Atomen Sauerstoff.

**$\alpha$ -Diacetyl- $\beta$ -oxypropylen**  $C_7H_{10}O_3$  1472.  
**Triketon**  $C_8H_{12}O_3$  aus Acetylacetoxim 835.  
 **$\alpha\beta$ -Triacetyläthan**  $C_8H_{12}O_3$  1681.



E. Ketone mit vier Atomen  
Sauerstoff.

Tetraacetyläthan  $C_{10}H_{14}O_4$  194. 837.  
1682.

Methenyl-diäcetylacetone  $C_{11}H_{14}O_4$   
731.

11. Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$ .

Derivate der Ameisensäure.

Perchlorameisensäureäthylester  $C_3O_2Cl_4$   
687.

Ameisensäureamyläther (tert.)  $C_6H_{12}O_2$   
622.

Linalylformiat  $C_{11}H_{18}O_2$  1524.

Geranylformiat  $C_{11}H_{18}O_2$  1524.

Dimethylformamid  $C_3H_7ON$  958.

Formylhydrazin  $CH_4ON_2$  1937.

Derivate der Essigsäure.

Essigsäurebutyläther (tert.)  $C_7H_{14}O_2$  622.

Acetat des Tertiärbutylcarbinols  $C_7H_{14}O_2$   
651.

Tert. Essigsäureamyläther  $C_7H_{14}O_2$  622.

Essigsäurehexyläther (tert.)  $C_8H_{16}O_2$   
622.

Essigsäureester des Methyläthylallyl-  
carbinols  $C_8H_{16}O_2$  656.

Trimethylacetat des Tertiärbutylcar-  
binols  $C_{10}H_{20}O_2$  651.

Linalylacetat  $C_{12}H_{20}O_2$  1524.

Geranylacetat  $C_{12}H_{20}O_2$  1524.

Licariolacetat  $C_{12}H_{20}O_2$  1533.

Dimyristylcarbinylacetat  $C_{26}H_{50}O_2$  834.

Diacetin aus Divinyldibromid  $C_8H_{12}O_4$   
661.

Dibromdiacetine  $C_8H_{12}O_4Br_2$  661. 662.

3, 7-Dimethyl-2, 8-diacetoxynonan  
 $C_{13}H_{22}O_4$  658.

Pentaglycerintriacetat  $C_{11}H_{18}O_6$  659.

Essigsäureester des Glycerins aus Me-  
thyläthylallylcarbinol  $C_{13}H_{22}O_6$  656.

Tetracetat des rac. Erythrits  $C_{12}H_{18}O_8$   
663.

Tetracetat des Erythrits  $C_{12}H_{18}O_8$  661.

Bromylacetamid  $C_2H_5ONBr$  958.

Jodylacetamid  $C_2H_5ONJ$  959.

Rhodanacetamid  $C_2H_5ON_2S$  975.

Acetylhydrazin  $C_2H_5ON_2$  1937.

Acetursäurehydrazin  $C_2H_5O_2N_2$  1937.

Hydroxylaminessigsäure  $C_2H_5O_2N$  934.

Benzoylhydroxylaminessigsäure  
 $C_8H_8O_4N$  935.

Aethenylamidoximbenzolsulfosäure-  
äther  $C_8H_{10}O_3N_2S$  1088.

Perchloroessigsäuremethylester  $C_2O_2Cl_4$   
687.

Trijodessigsäure  $C_2HO_2J_3$  751.

Dipropylamidooessigsäure  $C_8H_{17}O_2N$ .  
Salze 933.

Tripropylbetaïn  $C_{11}H_{22}O_2N$ . Salze 933.

Methylsulfoessigsäure  $C_2H_4O_4S$ . Salze  
678.

Methyläthylthetinchlorid  $C_3H_{11}O_2Br_8$ .  
Pt-Salz 805.

Methyläthylthetinbromid  $C_3H_{11}O_2Br_8$   
805.

Methyläthylthetinanhydrid  $C_3H_{10}O_4$   
805.

Derivate der Propionsäure.

Propionsäureamyläther (tert.)  $C_8H_{16}O_2$   
622.

Propionat des Tertiärbutylcarbinols  
 $C_8H_{16}O_2$  651.

$\alpha$ -Isonitrosopropionsäureamid  $C_3H_4O_2N$   
941.

$\beta$ -Chlorpropionsäuremethylester  
 $C_4H_7O_2Cl$  688.

$\beta$ -Chlorpropionsäureäthylester  $C_5H_9O_2Cl$   
688.

$\beta$ -Chlorpropionsäurepropylester  
 $C_6H_{11}O_2Cl$  688.

$\beta$ -Chlorpropionsäureisobutylester  
 $C_7H_{13}O_2Cl$  688.

$\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionylchlorid  
 $C_3H_5OClBr_2$  697.

$\beta$ -Amidopropionsäure  $C_3H_7O_2$ . Salze  
936.

$\beta$ -Amidopropionsäuremethylester  
 $C_4H_9O_2N$ . Salze 937.

$\beta$ -Amidopropionsäureäthylester  
 $C_5H_{11}O_2N$ . Salze 937.

$\beta$ -Ureidopropionsäure  $C_4H_8O_3N_2$  938.  
— Salze 939.

$\beta$ -Ureidopropionsäuremethylester  
 $C_5H_{10}O_3N_2$  938.

$\beta$ -Lactylharnstoff  $C_4H_8O_3N_2$  939.

Succinyl- $\beta$ -ureidopropionsäuremethy-  
l-ester  $C_{10}H_{16}O_6N_2$  938. 939.

Carbomethoxy- $\beta$ -amidopropionsäure  
 $C_5H_9O_4N$  936. — Salze 937.

Carbomethoxy- $\beta$ -amidopropionsäure-  
thylester  $C_6H_{11}O_4N$  936. 937.

Carbomethoxy- $\beta$ -amidopropionsäure-  
äthylester  $C_7H_{13}O_4N$  937.

Carbomethoxy- $\beta$ -amidopropionsäure-  
amid  $C_6H_{10}O_5N_2$  937.

Carboäthoxy- $\beta$ -amidopropionsäure  
 $C_6H_{11}O_4N$  937.

Carboäthoxy- $\beta$ -amidopropionsäureme-  
thylester  $C_7H_{13}O_4N$  937.

Carboäthoxy- $\beta$ -amidopropionsäureamid  
 $C_6H_{12}O_5N_2$  937.

Diamidopropionsäure  $C_3H_5O_2N_2$ . Salze  
939. 940.

$\alpha$ -Sulfopropionsäure  $C_3H_5O_3S$ . Ba-Salz 809.

Dimethyl- $\alpha$ -propionylthetinchlorid  
 $C_5H_{11}O_2Cl$  S. Pt. Salz 806.

Dimethyl- $\alpha$ -propionylthetinbromid  
 $C_5H_{11}O_2Br$  S. 806.

Dimethyl- $\alpha$ -propionylthetinanhydrid  
 $C_5H_{10}O_3$  S. 806.

Dimethyl- $\beta$ -propionylthetinbromid  
 $C_5H_{11}O_2Br$  S. Pt. Salz 806. 807.

Derivate der Buttersäuren.

Normalbuttersäureamyläther (tert.)  
 $C_9H_{18}O_2$  622.

Butyrat des Tertiärbutylcarbinols  
 $C_9H_{18}O_2$  651.

Isonitrosobutyramid  $C_4H_8O_2N_2$  941.

$\alpha$ - $\beta$ -Diisonitrosobuttersäureperoxyd  
 $C_4H_4O_4N_2$  1500. 1501.

Säure  $C_4H_4O_4N_2$  aus Diisonitrosobuttersäure 1218.

$\alpha$ -Amidoxylobuttersäure  $C_4H_7O_3N$  941.

Isobuttersäureamyläther (tert.)  $C_9H_{18}O_2$  622.

Isobutytrat des Tertiärbutylcarbinols  
 $C_9H_{18}O_2$  651.

Amidoxylobuttersäureamid  $C_4H_{10}O_2N_2$ .  
Chlorhydrat 941.

Derivate der Valeriansäuren.

$\alpha$ -Isonitroso-n-valeriansäureamid  
 $C_5H_{10}O_2N_2$  942.

$\alpha$ -Amidoxylobuttersäure  $C_5H_{11}O_3N$  941.

$\delta$ -Chlorvaleriansäure  $C_5H_9O_2Cl$  724. 1751.

$\delta$ -Chlorvaleriansäureäthylester  
 $C_7H_{14}O_2$  Cl 1752.

$\beta$ -Bromvaleriansäure  $C_5H_9O_2Br$  704.

$\alpha$ -Amidovaleriansäure  $C_5H_{11}O_3N$  943.

$\alpha$ -Trimethylaminvaleriansäurechlorür  
 $C_5H_{13}O_2NCl$  943. — Salze 944.

$\alpha$ -Trimethylaminvaleriansäurejodür  
 $C_5H_{13}O_2NJ + 2H_2O$ . K-Salz 943. 944.

Körper  $C_{16}H_{30}O_4N_2J$  aus dem Jodür der  $\alpha$ -Trimethylaminvaleriansäure 943.

Oxalyl- $\delta$ -amidovaleriansäure 976.

Isovaleriansäureamyläther (tert.)  
 $C_{10}H_{20}O_2$  622.

Säuren  $C_6H_{12}O_4$ .

Dimethyläthylelessigsäure  $C_6H_{12}O_4$  656.

Methyl-3-pentansäure  $C_6H_{12}O_4$ . Salze 692.

Aethylisopropylelessigsäure  $C_7H_{14}O_4$  692.

$\alpha$ -Amidocaprinsäure  $C_8H_{16}O_4N$  945.

$\alpha$ -Isonitrosoisobutylelessigsäure  $C_6H_{11}O_4N$  942.

Isonitrosoisobutylelessigsäureamid

$C_6H_{12}O_4N_2$  942.

$\alpha$ -Amidoisobutylelessigsäure  $C_6H_{12}O_4N$  944. 945. 946.

$\alpha$ -Amidoxylobutylelessigsäure  $C_6H_{12}O_4N$  942.

Säuren  $C_7H_{14}O_4$ .

Methylisobutylelessigsäure  $C_7H_{14}O_4$ .  
Salze 691.

Aethylisopropylelessigsäure  $C_7H_{14}O_4$ .

Säuren  $C_8H_{16}O_4$ .

$\alpha$ -Isonitrosocaprylsäureamid  $C_8H_{16}O_4N_2$  942.

$\alpha$ -Amidoxylocaprylsäure  $C_8H_{17}O_4N$  942.

Di- $\gamma$ -amidopropylelessigsäure  $C_8H_{16}O_4N_2$  1824. 1825.

Di- $\gamma$ -benzoylamidopropylelessigsäure

$C_{22}H_{26}O_4N_2$  1824. 1825.

Lauramidoxim  $C_{12}H_{22}ON_2$  928.

13-Aminotriakaidekansäure

$C_{13}H_{27}O_2N$  712. Salze 713.

13-Aminotriakaidekansäureäthylester

$C_{15}H_{31}O_2N$  713.

Pelargonylamino-(13)-triakaidekansäure

$C_{25}H_{48}O_3N$  712.

Pelargonylamino-(13)-triakaidekan-

säureäthylester  $C_{24}H_{47}O_3N$  712.

Myristamidoxim  $C_{14}H_{26}ON_2$  928.

Palmitamidoxim  $C_{16}H_{30}ON_2$  928.

Palmitamidin  $C_{16}H_{34}N_2$  928.

Stearamidoxim  $C_{18}H_{36}ON_2$  928.

Stearinsäurephenylhydrasid

$C_{24}H_{42}ON_2$  1964.

Säure  $C_{19}H_{38}O_2$  aus Birkentheer 1169.

Melissinsäuremyricyläther

$C_{60}H_{120}O_2$  718.

## 12. Mehrbasische Säuren.

A. Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ .

Oxalsäure  $C_2H_2O_4$ . Salze. Verbindungen mit Titan- und Zinnsäure 748. 749.

Dihexyloxamid  $C_{14}H_{28}O_4N_2$  655.

Aethylenoxamsäure  $C_6H_8O_6N_2$  976.

Oxalylhydrazin  $C_2H_2O_4N_4$  1937.

Malonylhydrazin  $C_2H_2O_4N_4$  1937.

Derivate der Bernsteinsäure.

Succinimidbromid  $C_4H_4O_2NBr$  935. 936. 958.

Jodylsuccinimid  $C_4H_4O_2NJ$  959.

Allylsuccinimid  $C_7H_{10}O_2N$  1261.

Succinylhydrazin  $C_4H_{10}O_4N_4$  1937.

Act. Chlorbernsteinsäure  $C_4H_4O_4$  Cl 759.

Diamidobernsteinsäuren  $C_4H_2O_4N_2$  947.

948.

Rac. Diamidobernsteinsäure  $C_4H_2O_4N_2$  948. 949.

Diacetylderivat der rac. Diamidobernsteinsäure  $C_8H_{12}O_6N_2$  949.

Dibenzoylderivat der rac. Diamidobernsteinsäure  $C_{18}H_{16}O_6N_2 + H_2O$  949.

Mesodiamidobernsteinsäure  $C_4H_6O_4N_2$  948.

Mesodiamidobernsteinsäureäthylester  $C_8H_{16}O_4N_2$  948.

Diacetylmessodiamidobernsteinsäure  $C_8H_{12}O_6N_2$  948.

Dibenzoylmessodiamidobernsteinsäure  $C_{18}H_{16}O_6N_2$  948.

Brommethylmalonsäureester  $O_8H_{12}O_4Br$  751.

#### Derivate der Brenzweinsäure.

Brenzweinsäures Orthomethyl  $C_6H_{10}O_4$  755.

Brenzweinsäures Orthoäthyl  $C_7H_{12}O_4$  755.

Brenzweinsäures Dimethyl  $C_7H_{12}O_4$  754.

Brenzweinsäureäthylmethylester  $C_8H_{14}O_4$  755.

Brenzweinsäures Diäthyl  $C_8H_{16}O_4$  755.

Homoasparaginsäure  $C_3H_5O_4N + H_2O$  979.

Homoasparagin  $C_3H_5O_3N_2 + 2H_2O$  978.

Glutaminsäure  $C_5H_9O_4N$ . Salze 949.

l-Glutaminsäure  $C_5H_9O_4N$  950. — Salze 951.

Glutaminsäuremonoäthylester  $C_7H_{13}O_4N$  950.

Glutaminsäurediäthylester  $C_8H_{17}O_4N$  950.

Glutaminsäureimid  $C_5H_8O_3N_2$  979.

Glutaminsäurediamid  $C_5H_{11}O_4N_2$  978.

r-Pyrogglutaminsäure  $C_5H_7O_3N$  951.

l-Pyrogglutaminsäure  $C_5H_7O_3N$  950.

r-Pyrogglutamid  $C_5H_8O_2N_2 + H_2O$  951.

l-Pyrogglutamid  $C_5H_8O_2N_2 + H_2O$ . Salze 950.

Bromäthylmalonsäureester  $C_8H_{15}O_4Br$  751.

#### Säuren $C_6H_{10}O_4$ .

Anti-s-dimethylbernsteinsäure  $C_6H_{10}O_4$  744.

Para-s-dimethylbernsteinsäure  $C_6H_{10}O_4$  744.

#### Säuren $C_7H_{12}O_4$ .

$\beta$ -Methyladipinsäuredichlorid  $C_7H_{10}O_2Cl_2$  756.

$\beta$ -Methyladipinsäureamid  $C_7H_{14}O_2N_2$  756.

Citronellapimelinsäure  $C_7H_{12}O_4$  1525.

Sulfoisopropylbernsteinsäure  $C_7H_{12}O_7S$  810. 811.

Säuren  $C_8H_{14}O_4$ .

Tetramethylbernsteinsäure  $C_8H_{14}O_4$  744.

Tetramethylbernsteinsäureanhydrid  $C_8H_{12}O_3$  745.

Anti-s-diäthylbernsteinsäure  $C_8H_{14}O_4$  744.

Para-s-diäthylbernsteinsäure  $C_8H_{14}O_4$  744.

Methylisobutylmalonsäure  $C_8H_{14}O_4$ . Salze 691.

Methylisobutylmalonsäureäthylester  $C_{12}H_{22}O_4$  691.

Aethylisopropylmalonsäure  $C_8H_{14}O_4$  691.

Aethylisopropylmalonsäureäthylester  $C_{12}H_{22}O_4$  691.

Korksäure  $C_8H_{14}O_4$  757.

Di- $\gamma$ -amidopropylmalonsäure  $C_8H_{18}O_4N_2$  1824.

Di- $\gamma$ -benzoylamidopropylmalonsäure  $C_{22}H_{26}O_6N_2$  1824.

Brassylsäure  $C_{12}H_{22}O_4$  708. 710.

#### B Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$ .

Butantetracarbonsäure  $C_8H_{10}O_4$ . Salze 797.

Butantetracarbonsäureanhydrid  $C_8H_8O_4$  797. 798.

Heptantetracarbonsäureäther  $C_{19}H_{32}O_4$  704.

#### C. Säure $C_nH_{2n-10}O_{12}$ .

Aethanhexacarbonsäureester  $C_{20}H_{30}O_{12}$  194.

### 13. Ungesättigte Säuren.

#### A. Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ .

#### Derivate der Acrylsäure.

Acrylsäureanhydrid  $C_4H_4O_3$  698.

Acrylchlorid  $C_3H_3OCl$  697.

Acrylamid  $C_3H_5ON$  959.

Methylacrylamid  $C_4H_7ON$  960.

Aethylacrylamid  $C_5H_9ON$  960.

Bromacrylsäuren  $C_3H_3O_4Br$  698.

#### Säuren $C_4H_6O_2$

Bijodcrotonsäure  $C_4H_4O_2J_2$ . Salze 699.

Bijodcrotonsäureäthylester  $C_6H_8O_2J_2$  699.

Bijodcrotonsäureamid  $C_4H_5ONJ_2$  700.

Aethylendi- $\beta$ -amidocrotonsäuremethyl-ester  $C_{12}H_{20}O_4N_2$  942.

Aethylendi- $\beta$ -amido- $\alpha$ -methylcrotonsäureäthylester  $C_{16}H_{28}O_4N_2$  942.

Methylacrylsäure  $C_4H_6O_2$ . Salze 746.

#### Säuren $C_5H_8O_2$ .

Propyldenensäure  $C_5H_8O_2$ . Salze 704. 705. 706. 944.

**Aethylidenpropionsäure**  $C_5H_8O_2$ . Salze 702. 704. 705.

**Säure**  $C_5H_8O_2$  aus Ipomoein 1574.

**Aethylcrotonsäure**  $C_5H_{10}O_2$ . Salze 746.

**Ungesättigte Säure**  $C_6H_{10}O_2$  746.

**Citronellensäure**  $C_{10}H_{18}O_2$  1525.

**Asellinsäure**  $C_{17}H_{32}O_2$  721.

**Isoölsäure**  $C_{18}H_{34}O_2$  707.

**Isocrotonsäure**  $C_{12}H_{22}O_2$ . Salze 706. 707.

#### B. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ .

**Säuren**  $C_5H_8O_2$ .

**Pentachlorbutencarbonsäure**  $C_4HCl_5O_2$  701. 702.

**Tetrachlormonobrombutencarbonsäure**  $C_4HCl_4BrO_2$  702.

**Sorbinsäurenitrosit**  $C_6H_8O_2N_2$  1216.

**Isolaureonsäure**  $C_8H_{14}O_2$  809. 810.

**Säuren**  $C_{10}H_{16}O_2$ .

**Geraniumsäure**  $C_{10}H_{16}O_2$  1528. 1530.

**Licarsäure**  $C_{10}H_{16}O_2$  1526. 1532.

#### C. Säure $C_nH_{2n-6}O_2$ .

**Jecorinsäure**  $C_{18}H_{30}O_2$  721.

#### D. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

**Derivate der Säuren**  $C_4H_4O_4$ .

**Fumarsäurehydrazin**  $C_4H_4O_4N_2$  1937.

**Dijodfumarsäure**  $C_4H_2O_4J_2$  700. 701.

**Dijodfumarsäuredimethylester**  $C_6H_8O_4J_2$  700.

**Dijodfumarsäurediäthylester**  $C_8H_{10}O_4J_2$  700.

**Dijodfumarsäurechlorid**  $C_4O_4Cl_2J_2$  700.

**Dijodfumarsäurediamid**  $C_4H_4O_4N_2J_2$  700.

**Aminobutendiamid**  $C_4H_7O_2N_2$  980.

**Monochormaleinsäure**  $C_4H_2O_4Cl$ . Salze 839.

**Dichormaleinsäure**  $C_4H_2O_4Cl_2$  840.

**Chloreitraconsäureanhydrid**

$C_5H_8O_4Cl$  841.

**Methylglutaconsäureäthylester**

$C_{10}H_{16}O_4$  1759.

**Aethylglutaconsäureäthylester**

$C_{11}H_{18}O_4$  1760.

#### E. Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$ .

**Aminomethylenglutaconsäuremethylester**  $C_8H_{11}O_4N$  779.

**Aminomethylenglutaconsäurediäthylester**  $C_{10}H_{15}O_4N$  780.

**Methylaminomethylenglutaconsäuremethylester**  $C_8H_{13}O_4N$  780.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.

#### F. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$ .

**Monimidodicarboxylglutaconsäureester**  $C_{11}H_{18}O_6N$  1742. 1743.

**Methyldicarboxylglutaconsäureäthylester**  $C_{11}H_{24}O_6$  1759.

**Aethyldicarboxylglutaconsäureäthylester**  $C_{17}H_{26}O_6$  1760.

### 14. Ketonsäuren.

#### A. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

**Derivate der Brenztraubensäure.**

**Brenztraubensäureäthylester**  $C_5H_8O_3$  729.

**Phenylhydrazon des Brenztraubensäureäthylesters**  $C_{11}H_{14}O_3N_2$  729.

**Brenztraubensäureamylester**  $C_8H_{14}O_3$  729.

**Trichlorbrenztraubensäure**  $C_5H_3O_4Cl_3$  730.

**Trichlorbrenztraubensäureäthylester**  $C_5H_3O_4Cl_3$  730.

**Lagsäure**  $C_6H_4O_3$  1389.

**Lagsäurephenylhydrazon**  $C_{10}H_{10}O_3N_2$  1389.

**Dibromlävulinsäure**  $C_5H_6O_3Br_2$  737.

**$\beta$ -Acetylacrylsäure**  $C_5H_6O_3$  822. 824.

**Bromacetacrylsäure**  $C_5H_5O_3Br$  1672.

**Dichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure**

$C_5H_3O_3Cl_3$  846. 849.

**Dichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäureamid**

$C_5H_3O_3NCl_2$  846.

**Imidchlorid der Dichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure**  $C_5H_3ONCl_2$  846.

**Dichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäureamidin**

$C_5H_3ON_2Cl_2$  846.

**Dichloracetyl- $\alpha$ - $\beta$ -dichloracrylsäure**

$C_5H_2O_3Cl_4$  848. 849.

**Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure**

$C_5H_2O_3Cl_5$  839. 844. 847. 849.

**Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäuremethylester**  $C_6H_4O_3Cl_4$  839.

**Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäureamid**

$C_5H_2O_3NCl_2$  847.

**Imidchlorid der Trichloracetyl- $\beta$ -chloracrylsäure**  $C_5H_2ONCl_3$  847.

**Trichloracetyl- $\alpha$ - $\beta$ -dichloracrylsäure**

$C_5H_2O_3Cl_5$  848. 849.

**Trichloracetyl- $\alpha$ - $\beta$ -dichloracrylsäureamid**  $C_5H_2O_3Cl_5N$  848.

**Imidchlorid der Trichloracetyl- $\alpha$ - $\beta$ -dichloracrylsäure**  $C_5HONCl_4$  848.

**Perchloracetylacrylsäure**  $C_5H_2O_4Cl_4$  840.

**Derivate der Säuren**  $C_6H_8O_5$ .

Dichloracetylchloromethacrylsäure  $C_4H_3O_2Cl_2$  848. 849.  
 Trichloracetylchloromethylacrylsäure  $C_5H_3O_2Cl_3$  840. 848. 849.  
 Trichloracetylchloromethylacrylsäureamid  $C_6H_3O_2NCl_3$  848.  
 Imidechlorid der Trichloracetylchloromethylacrylsäure  $C_6H_3ONCl_3$  848.  
 Trichloracetyltrichlorcrotonsäure  $C_6H_3O_2Cl_3$  838. 839.  
**Derivate der Säuren  $C_7H_{10}O_2$ .**  
 Dichloracetyltrichloromethylcrotonsäure  $C_7H_3O_2Cl_3$  841. 842.  
 Dichloracetyltrichloromethylcrotonsäureamid  $C_7H_3O_2NCl_3$  841.  
 Trichloracetyltrichloromethylcrotonsäure  $C_7H_3O_2Cl_3$  842. 843.  
 Trichloracetyltrichloromethylcrotonsäuremethylester  $C_8H_3O_2Cl_3$  843.  
**Oxybehensäure  $C_{22}H_{42}O_2$**  708. 726.  
**Oxybrassidinsäure  $C_{22}H_{40}O_2$**  oder  $C_{22}H_{42}O_2$  711. 712. 726.  
 Oxybrassidinsäureoxim  $C_{22}H_{43}O_2N$  711. 712. 713. 726.  
 Oxybrassidinsäureoximäthylester  $C_{24}H_{47}O_2N$  712.  
 Oxybrassidinsäurehydrazid  $C_{44}H_{94}O_4N_2$  713.

#### B. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

**Oxybrenstraubensäure  $C_8H_8O_4$**  877.  
**Oxymethylenacetessigester  $C_7H_{10}O_4$**  730.  
**Aethoxymethylenacetessigester  $C_9H_{14}O_4$**  730.  
**Diacetessigsäuremethylester  $C_7H_{10}O_4$**  1496.  
**Diacetessigester  $C_8H_{12}O_4$**  1696.  
 **$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -äthoxyisocrotonsäureester  $C_{10}H_{16}O_4$**  733.  
**Aethylacetylacetessigester  $C_{10}H_{16}O_4$**  733.

#### C. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

**Derivate der Oxaleessigsäure.**  
 Oxaleessigsäuremethylester  $C_8H_8O_5$  738.  
 Phenylhydrazon des Oxaleessigsäuremethylesters  $C_{12}H_{14}O_5N_2$  738.  
 Oxaleessigsäureäthylmethylester  $C_7H_{10}O_5$  738.  
 Phenylhydrazon des Oxaleessigsäureäthylmethylesters 738.  
 Oxaleessigsäureamylester  $C_{14}H_{24}O_5$  738.

**Oxaleessigsäurediamid  $C_4H_4O_2N_2$**  Ca-Salz 980.  
 Phenylhydrazon des Oxaleessigsäurediamids  $C_{10}H_{12}O_5N_2$  980.  
**Acetmalonestersäureoxim  $C_7H_{11}O_5N$**  1335.  
**Methylpentenondisäure  $C_8H_8O_5$**  Salze 729.  
 Methylpentenondisäureäthylester  $C_{10}H_{14}O_5$  729.  
 Superoxyd des Dinitrosoacetondicarbonesters  $C_8H_{10}O_7N_2$  739.

#### D. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

**$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -oxyfumarsäureester  $C_{10}H_{14}O_6$**  733.  
**Diacetylglutarsäureester  $C_{13}H_{20}O_6$**  734.  
**Methenyldiacetessigester  $C_{13}H_{20}O_6$**  731.  
**Methylendiacetessigester  $C_{13}H_{20}O_6$**  1474.  
**Aethylidendiacetessigester  $C_{15}H_{22}O_6$**  1474.  
**Isobutylidendiacetessigester  $C_{16}H_{26}O_6$**  1474.

### 15. Oxy Säuren.

#### A. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

**Derivate der Glycolsäure  $C_2H_4O_3$ .**  
 Glycolylhydrazin  $C_2H_4O_3N_2$  1937.  
 Diglycolid  $C_4H_6O_4$  722.  
 Diglycolsäuredimethylester  $C_6H_{10}O_5$  807.  
 Diglycolsäurediäthylester  $C_8H_{14}O_5$  807.  
 Diglycolsäuredichlorid  $C_4H_4O_4Cl_2$  807.  
 Thiodiglycolsäuremethylester  $C_6H_{10}O_4S$  808.  
 Thiodiglycolsäureanhydrid  $C_4H_4O_4S$  808.  
 Thiodiglycolsäurechlorid  $C_4H_4O_4Cl_2S$  808.  
 **$\beta$ -Äthoxypropionsäure (?)  $C_5H_{10}O_3$**  758.  
 Trithiodilactylsäure  $C_6H_{10}O_3S_3$  808. 809.  
 **$\beta$ -Carbäthoxyacrylsäureester  $C_6H_{10}O_3$**  732.  
 **$\alpha$ -Oxybuttersäuredianhydrid  $C_8H_{12}O_4$**  722.  
**Aethoxycrotonsäure  $C_6H_{10}O_3$**  731.  
 Aethoxycrotonsäureester  $C_8H_{14}O_3$  731.  
 **$\beta$ -Carbäthoxyisocrotonsäureester  $C_8H_{14}O_3$**  732.  
 **$\beta$ -Acetoxycrotonsäureester  $C_8H_{14}O_3$**  732.  
 **$\beta$ -Benzoyloxyisocrotonsäureester  $C_{13}H_{14}O_4$**  732.

***δ*-Oxyvaleriansäure**  $C_5H_{10}O_3$  1751.  
***δ*-Valerolacton**  $C_5H_8O_2$  724. 1751.  
**Säuren**  $C_5H_{10}O_3$ .  
***α*-Oxyisobutylelessigsäure**  $C_6H_{12}O_3$  945.  
 946.  
**Oxyisocaprönsäure**  $C_6H_{12}O_3$ . Salze 786.  
***γ*-Oxyisocapronamid**  $C_6H_{12}O_2N$  786.  
**Heptolacton**  $C_7H_{12}O_2$  787.  
**Lactonsäure aus Isopropylitaconsäure**  
 $C_7H_{11}O_2$  697.  
**Oxysäure aus Thran**  $C_{18}H_{30}O_3$  721.

#### B. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

**Derivate der Glycerinsäure.**  
**Glycerinsäure-n-butylester**  $C_7H_{14}O_4$  742.  
**Glycerinsäureheptylester**  $C_{10}H_{20}O_4$  742.  
**Glycerinsäureoctylester**  $C_{11}H_{22}O_4$  742.  
**Lactonsäure**  $C_6H_8O_4$  aus ***β*-Oxal-*α*-brombuttersäure** 777.  
**Isodehydracetsäuremethylester**  
 $C_6H_{10}O_4$  725.  
**Bromisodehydracetsäure**  $C_6H_7O_4$  Br 772.  
**Bromisodehydracetsäureäthylester**  
 $C_{10}H_{11}O_4$  Br 774.  
**Körper**  $C_6H_8O_3N$  aus Dehydracetsäure  
 und Ammoniak 1223.  
**Dihydroxycitronellasäure**  $C_{10}H_{17}O_4$   
 1525.  
**Dehydropropionylelessigsäure**  
 $C_{10}H_{18}O_4$  785.  
**Tetramethyloxetoncarbonsäure**  
 (Diisohexonsäure)  $C_{12}H_{20}O_4$  785. —  
 Salze 786.  
**Diisohexolacton**  $C_{12}H_{18}O_3$  785.  
**Tetramethyloxeton**  $C_{11}H_{20}O_3$  785. 786.  
**Dihydroxyasellinsäure**  $C_{17}H_{34}O_4$   
 721.  
**Oxysäure aus Thran**  $C_{18}H_{30}O_4$  721.  
**Dioxybehensäuren**  $C_{22}H_{44}O_4$  706. 707.  
 711. 743.  
**Dioxybehenol- oder Behenoxyssäure**  
 $C_{22}H_{40}O_4$  710.  
**Dioxybrassidinsäureäthylester**  $C_{24}H_{46}O_4$   
 711.

#### C. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

**Derivate der Aepfelsäure.**  
**Acetyläpfelsäure**  $C_6H_8O_5$  771. 772.  
**Acetyläpfelsäureanhydrid**  $C_6H_6O_5$  771.  
 772.  
**Propionyläpfelsäure**  $C_7H_{10}O_5$  771.  
**Propionyläpfelsäureanhydrid**  $C_7H_8O_5$   
 771.  
**Dextromethoxybernsteinsäure**  $C_5H_8O_5$   
 770.

**Lävomethoxybernsteinsäure**  $C_5H_8O_5$   
 770.  
**Dextroäthoxybernsteinsäure**  $C_6H_{10}O_5$   
 771.  
**Aethoxyisobernsteinsäure**  $C_6H_{10}O_5$  758.  
**Derivate der Oxyfumarssäure.**  
**Aethoxyfumarssäureester**  $C_{10}H_{16}O_5$  733.  
**Aethoxyfumarssäureesterdibromid**  
 $C_{10}H_{16}O_5Br_2$  733.  
***α*-Brom-*β*-äthoxyfumarssäureester**  
 $C_{10}H_{16}O_5Br$  733.  
**Acetoxyfumarssäureester**  $C_{10}H_{14}O_6$  733.  
**Aethoxymaleinsäure**  $C_6H_4O_5$  753.  
**Aethoxymaleinsäureester**  $C_6H_8O_5$  752.  
**Aethoxymethylenmalonsäureester**  
 $C_{10}H_{16}O_5$  731.  
**Aethyltartronsäure**  $C_5H_8O_5$  1011. —  
 Salze 1012.  
**Oxymethylenglutaconsäuredime-**  
**thylester**  $C_9H_{16}O_5$  779.  
**Benzoat des Oxymethylenglutacon-**  
**säuredimethylesters**  $C_{13}H_{14}O_5$  779.  
**Oxymethylenglutaconsäuretrimethyl-**  
**ester**  $C_9H_{18}O_5$  778. 779.  
***β*-Oxal-*α*-brombuttersäure**  $C_6H_7O_5Br$   
 777.  
**Lactonsäure**  $C_6H_8O_4Br$  aus ***β*-Oxal-**  
***α*-brombuttersäure** 777.  
**Säure**  $C_6H_{14}O_5$  aus Azelaäinketon 832.  
**Oxymesitendicarbonsäuremethyläther-**  
**säure**  $C_6H_{12}O_5$  725.  
**Oxymesitendicarbonsäureäthyläthersäure**  
 $C_{10}H_{14}O_5$  725.  
**Mesitencarbaminmethyläthersäure**  
 $C_6H_{18}O_4N$  725.  
**Mesitencarbaminäthyläthersäure**  
 $C_{10}H_{18}O_4N$  725.  
**Oxysäure aus Thran**  $C_{18}H_{34}O_5$  721.

#### D. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

**Formaldehydbrenstraubensäure-**  
**lacton (3-3-3-Trimethylol-2-Milch-**  
**säurelacton)**  $C_6H_{10}O_6$  729. 730.  
**Parasaccharinsäure**  $C_6H_{12}O_6$  788.  
 789.  
**Parasaccharin**  $C_6H_{10}O_5$  789. 854.  
**Chloralsäure**  $C_7H_5O_4Cl_3$  866.  
**Parachloralsäure**  $C_7H_5O_4Cl_2 + 2H_2O$   
 867.  
**Säure aus Terpentinöl**  $C_9H_{14}O_6$  787.  
**Dehydraceticarbonsäure**  $C_6H_6O_6$  782.  
 — Salze 783.  
**Dehydraceticarbonsäuremethylester**  
 $C_{10}H_{16}O_6$  783.  
**Dehydropropionylelessigcarbon-**  
**säure**  $C_{11}H_{18}O_6$  785.  
**Säure**  $C_{18}H_{30}O_6$  aus Heptylchlorid 632.

E. Säuren mit sieben Atomen  
Sauerstoff.

- Trioxylglutarsäure (V)  $C_7H_8O_7$  877.  
 Lactonsäure aus Diallyloxalsäure  
 $C_7H_{10}O_6$  726. — Salze 727.  
 Tetraoxyoctolacton  $C_8H_{14}O_7$  726. —  
 Salze 728.  
 Anhydro-5,5,5,3,3-pentamethylol-  
 4-hydroxyvaleriansäurelacton  
 $C_{10}H_{16}O_6$  736.  
 Triacetat des Anhydro-pentamethylol-  
 hydroxyvaleriansäurelactons  $C_{16}H_{22}O_8$   
 737.

F. Säuren mit acht Atomen  
Sauerstoff.

- Isomere Schleimsäuren  $C_8H_{10}O_8$ .  
 Salze 801.  
 Schleimsäurediäthylester  $C_{10}H_{18}O_8$  800.  
 Monoacetylschleimsäure  $C_8H_{12}O_8$  802.  
 Tetraacetylschleimsäure  $C_{14}H_{18}O_{10}$  802.  
 $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetraacetylschleimsäureester  
 $C_{18}H_{26}O_{12}$  799. 800. 801. 802.  
 Dibenzoylschleimsäureester  $C_{24}H_{26}O_{10}$   
 802.  
 Tribenzoylschleimsäureester  $C_{31}H_{30}O_{11}$   
 802.

16. Kohlensäurederivate.

A. Amidderivate der Kohlen-  
säure.

- Bromylimidokohlensäureäthylester  
 $C_5H_{10}O_2NBr$  958.  
 Propylharnstoff  $C_5H_{10}ON_2$  968.  
 Tert. Butylharnstoff  $C_5H_{12}ON_2$  969.  
 Tert. Amylharnstoff  $C_6H_{14}ON_2$  969.  
 Tert. Heptylharnstoff  $C_8H_{18}ON_2$  970.  
 Tetramethylharnstoff  $C_5H_{12}ON_2$  914.  
 Sym. Dipropylharnstoff  $C_7H_{16}ON_2$  968.  
 As. Dipropylharnstoff  $C_7H_{16}ON_2$  968.  
 Tert. Diamylharnstoff  $C_{11}H_{24}ON_2$  970.  
 Allophansäureäthylester  $C_6H_{10}O_3N_2$  972.  
 Allophansäureamylester  $C_7H_{14}O_3N_2$  972.  
 Oxalymalonsäures Diureid  $C_7H_8O_5N_4$   
 $+ H_2O$  965. 977. 984.  
 Guanidinderivate.  
 Nitrosoguanidin  $CH_5ON_2$  928. 929.  
 Oxalylguanidin  $C_3H_5O_2N_3 + H_2O$  930.  
 Malonylguanidin  $C_4H_5O_2N_3 + H_2O$  930.  
 Dibrommalonylguanidin  $C_4H_3O_2N_3Br_2$   
 930.  
 Isonitrosomalonylguanidin  $C_4H_5O_2N_4$   
 930.  
 Nitromalonylguanidin  $C_4H_5O_2N_4$  930.  
 Amidomalonylguanidin  $C_4H_5O_2N_4$  930.  
 Imidopsudoharnsäure  $C_3H_7O_2N_3$  930.

B. Schwefelhaltige Abköm-  
mlinge der Kohlensäure.

- Hydrazindicarbonthiamid  $C_2H_4N_4S$   
 1735.  
 Hydrazindicarbonthioallylamid  
 $C_3H_{14}N_4S_2$  1735.  
 Thionursäure  $C_4H_4O_2N_2S$  965. 967. 984.  
 — Salze 985.  
 Dimethyläthylthioharnstoff  $C_5H_{12}N_2S$   
 1119.  
 Methyl-(sec.)-butylthioharnstoff  
 $C_6H_{14}N_2S$  974.  
 Methylisobutylthioharnstoff  $C_6H_{14}N_2S$   
 973.  
 Sym. Dipropylsulfoharnstoff  $C_7H_{16}N_2S$   
 969.  
 Äthyl-(sec.)-butylthioharnstoff  
 $C_7H_{16}N_2S$  974.  
 Äthylisobutylthioharnstoff  $C_7H_{16}N_2S$   
 973.  
 Methylisoamylthioharnstoff  $C_7H_{16}N_2S$   
 974.  
 Äthylisoamylthioharnstoff  $C_8H_{18}N_2S$   
 974.  
 Di-(sec.)-butylthioharnstoff  $C_8H_{20}N_2S$   
 974.  
 Dipropyläthylthioharnstoff  $C_8H_{20}N_2S$   
 1119.  
 Sym. Diisobutylthioharnstoff  $C_8H_{20}N_2S$   
 973.  
 Diisoamylthioharnstoff  $C_{11}H_{24}N_2S$  974.  
 Dimethylthiocarbaminchlorid  
 $C_2H_6NCIS$  1119.  
 Diäthylthiocarbaminchlorid  $C_4H_{10}NCIS$   
 1119.  
 Dipropylthiocarbaminchlorid  
 $C_7H_{14}NCIS$  1119.  
 Diamylthiocarbaminchlorid  $C_{11}H_{22}NCIS$   
 1119.

C. Harnsäuregruppe.

- Bromhypoxanthin  $C_5H_5ON_4Br$  992.  
 Dimethylhypoxanthin  $C_7H_9ON_4$  992.  
 Diäthylhypoxanthinäthyljodid  
 $C_{11}H_{17}ON_4J$  992.  
 Isoamylhypoxanthin  $C_{10}H_{14}ON_4$  992.  
 Methyladenin  $C_6H_7N_5$  992.  
 Methyladeninmethyljodid  $C_7H_{10}N_5J$   
 992.  
 Äthyladenin  $C_7H_9N_5$  992.  
 Isoamyladenin  $C_{10}H_{15}N_5$  992.  
 Benzyladenin  $C_{12}H_{11}N_5$  991.  
 Dibenzyladenin  $C_{16}H_{17}N_5$  992.  
 Guanin  $C_5H_5ON_5$  Salze 1983.  
 Acetylguanin  $C_7H_7O_2N_5$  1983.  
 Propionylguanin  $C_8H_7O_2N_5$  1983.  
 Benzoylguanin  $C_{12}H_9O_2N_5$  1983.

Aethylguanin  $C_7H_9ON_3$ , 1983.  
Episarkin  $C_4H_5ON_3$ , 990. 991. 994.

## 17. Kohlenhydrate.

## A. Pentosen.

**d-Arabinose**  $C_5H_{10}O_5$ , 860. 861.  
**Tetracetyl-arabinose**  $C_{18}H_{28}O_8$ , 853.  
**d-Arabinoseacetamidverbindung**  
 $C_9H_{15}O_6N_2$ , 861.  
**d-Arabinosazon**  $C_{17}H_{20}O_5N_2$ , 860.  
**d-Arabinosebromphenylhydrazon**  
 $C_{11}H_{15}O_4N_2Br$ , 861.  
**l-Arabinosoxim**  $C_5H_{11}O_5N$ , 861.  
**Rac. Arabinosazon**  $C_{17}H_{20}O_5N_2$ , 863.  
**i-Arabinosazon**  $C_{17}H_{20}O_5N_2$ , 861.  
**Methylarabinosid**  $C_6H_{12}O_5$ , 864.  
**Aethylarabinosid**  $C_7H_{14}O_5$ , 864.  
**Tetracetylxylose**  $C_{18}H_{28}O_8$ , 853.  
**Methylrhamnosid**  $C_7H_{14}O_5$ , 864.  
**Aethylrhamnosid**  $C_8H_{16}O_5$ , 864.  
**Chinovose**  $C_6H_{12}O_5$ , 865.  
**Phenylchinovosazon**  $C_{15}H_{22}O_5N_2$ , 865.  
**Aethylchinovosid (Chinovit)**  $C_6H_{12}O_5$ , 863. 865.

## B. Gruppe des Traubenzuckers.

**Glucosoxim**  $C_6H_{12}O_5N$ , 859. 860.  
**Hexaacetylglucosoxim**  $C_{18}H_{22}O_{12}N$ , 860.  
**Körper**  $C_6H_{12}O_5 + CH_3N_4HNO_3$  aus  
Glucose und Amidoguanidinnitrat  
850.  
**Pentacetate der Glucose**  $C_{15}H_{22}O_{11}$ , 867.  
**Methylglucosid**  $C_7H_{14}O_5$ , 862. 863. 864.  
**Aethylglucosid (Diglucose)**  $C_8H_{16}O_5$ , 863.  
**Chloralose**  $C_6H_{11}O_6Cl_3$ , 865. 866.  
**Tetracetylchloralose**  $C_{16}H_{19}O_{10}Cl_3$ , 866.  
**Tetrabenzoylchloralose**  $C_{26}H_{27}O_{10}Cl_3$ , 866.  
**Parachloralose**  $C_6H_{11}O_6Cl_3$ , 866.  
**Tetracetylparachloralose**  $C_{16}H_{19}O_{10}Cl_3$ , 866.

## C. Cellulosegruppe.

**Thiercellulose (Tunicin)**  $C_6H_{10}O_5$ , 880.  
**Paradextran**  $C_6H_{10}O_5$ , 895.  
**Maltodextrin**  $(C_{12}H_{20}O_{10})_2 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ , 894.  
**Achroodextrin**  $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ , 891. 892. 894.  
**Erythrodextrin**  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$ , 891. 892.  
**Amylodextrin**  $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$ , 891. 894.  
**Trehalum**  $C_{24}H_{42}O_{81}$ , 895. 896.  
**Synanthrin**  $C_{25}H_{32}O_{41}$ , 903. 904.  
**Inulin**  $C_{60}H_{104}O_{32}$ , 902. 903.

**Helianthenin**  $C_{72}H_{126}O_{38}$ , 903. 904.  
**Pseudoinulin**  $C_{96}H_{158}O_{51}$ , 902.

## 18. Cyanverbindungen.

## A. Nitrile.

## Derivate des Acetonitrils.

**Tribromacetonitril**  $C_2NBr_3$ , 1002.  
**Polymeres Tribromacetonitril**  $C_6N_3Br_3$ , 1003.  
**Jodacetonitril**  $C_2H_2NJ$ , 1004. 1005.  
**Dibromnitroacetonitril**  $C_2O_2N_2Br_2$ , 1005. 1006.  
**Dijodnitroacetonitril**  $C_2O_2N_2J_2$ , 1005.  
**Oxamidodiacetonitril**  $C_6H_7O_3N_3$ , 957.  
**Monobenzoyldiacetonitril**  $C_{11}H_{10}ON_2$ , 1009.

**Dibenzoyldiacetonitril**  $C_{16}H_{14}O_4N_2$ , 1009.

## Derivate des Propionitrils.

**Amidoxylpropionsäurenitril**  $C_4H_5ON_2$ , 941.

**Acetyldipropionitril**  $C_8H_{12}ON_2$ , 1009.

**Benzoyldipropionitril**  $C_{13}H_{14}ON_2$ , 1008.

**Chlorid**  $C_{13}H_{13}N_2Cl$  aus Benzoyldipropionitril 1008.

**Aethoxylderivat**  $C_{13}H_{15}ON_2$  aus Benzoyldipropionitril 1008.

**Isobenzoyldipropionitril**  $C_{13}H_{14}ON_2$ , 1009.

**Dibrompropionitril**  $C_3H_5NBr_2$ , 1007.

**$\alpha$ -Amidoxylbutyronitril**  $C_4H_5ON_2$ , 940.

**Amidoxylisobutyronitril**  $C_4H_5ON_2$ , 941.

**$\alpha$ -Amidoxyl-n-valeriansäurenitril**  $C_5H_{10}ON_2$ , 941.

**$\alpha$ -Amidoxylisobutyleessigsäurenitril**  $C_6H_{12}ON_2$ , 942.

**$\alpha$ -Amidoxylcaprilsäurenitril**  $C_8H_{16}ON_2$ , 942.

**Acrylnitril**  $C_3H_3N$ , 1007.

**Geraniumsäurenitril**  $C_{10}H_{13}N$ , 1528. 1530.

**Licarsäurenitril**  $C_{10}H_{13}N$ , 1532.

**Cyanessigsäure**  $C_2H_3O_2N$ , 1300.

**Cyanacetoxim**  $C_4H_5ON_2$ , 1009.

**Cyanacetonhydrazon**  $C_{10}H_{11}N_3$ , 1010.

**Cyanbrenztraubensäureester**  $C_6H_7O_3N$ . Salze 956.

**Cyanbrenztraubensäureesteroxim**  $C_6H_9O_3N_2$ , 956.

**Acetylderivat des Cyanbrenztraubensäureesteroxims**  $C_6H_{10}O_4N_2$ , 956.

**Cyanbrenztraubensäureesterhydrazon**  $C_{12}H_{16}O_3N_3$ , 956.

**Isomeres Cyanbrenztraubensäureesterhydrazon**  $C_8H_{13}O_4N_3$ , 956.

**$\beta$ -Aethoxalylimidobutyronitril**  $C_8H_{10}O_3N_2$ , 957.



**Dipropionylidicyanid**  $C_6H_{10}O_2N_2$   
1010. 1011.

**Tetraacetyl-arabinsäurenitril**  
 $C_{15}H_{17}O_8N$  862.

**Pentaacetylgluconsäurenitril**  
 $C_{16}H_{21}O_{10}N$  860.

### B. Amidderivate des Cyans.

**Dimethylcyanamid**  $C_5H_8N_2$  914.

**Dipropylcyanamid**  $C_7H_{14}N_2$  1001. 1002.  
1097.

**Dipropylcarbodiimid**  $C_7H_{14}N_2$  1002.

## II. Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

### 1. Kohlenwasserstoffe.

**Kohlenwasserstoff**  $C_9H_{12}$  aus Propyl-  
amidophenol 1539. 1540.

**n-Propyltoluol**  $C_{10}H_{14}$  1029.

**Isopropyltoluol**  $C_{10}H_{14}$  1029.

**Dimethyläthylphenylmethan**  
(Amylbenzol)  $C_{11}H_{16}$  651.

**Kohlenwasserstoffe**  $C_{12}H_{18}$ .

**Diisopropylbenzol**  $C_{12}H_{18}$  1028.

**Tertiäramyltoluol**  $C_{13}H_{18}$  1030.

**Hexylbenzol**  $C_{12}H_{18}$  1023.

**Kohlenwasserstoff**  $C_{13}H_{20}$  aus De-  
hydrophotosantonsäure 1369.

**Dibutylbenzol**  $C_{14}H_{22}$  1023.

**Sesquiterpen**  $C_{15}H_{24}$  1561. 1562.

**Dimethyldiphenyläthan**  $C_{16}H_{18}$   
1034.

**p-Dimethylstilben**  $C_{16}H_{16}$  1074.

**Hexaäthylbenzol**  $C_{16}H_{20}$  1023.

**m-Tetramethylstilben**  $C_{16}H_{20}$  1074.

**p-Tetramethylstilben**  $C_{16}H_{20}$  1074.

**Asym. Dipseudocumyläthan**  $C_{20}H_{26}$   
1075.

**Hexamethylstilben**  $C_{20}H_{24}$  1075.

**Hexapropylbenzol**  $C_{24}H_{32}$  1023.

**Triphenylbenzol**  $C_{24}H_{18}$  1468. 1469.

**Doppelverbindung** aus Triphenylmethan  
und Benzol  $C_{25}H_{22}$  1032.

**Tetraphenyläthan**  $C_{26}H_{22}$  1032.

**Kohlenwasserstoff**  $C_{28}H_{36}$  aus  $\alpha$ -San-  
togendilacton 1373.

**Hexaphenyläthan**  $C_{28}H_{20}$  1300.

### 2. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

#### Derivate des Benzols.

**o-Chlorphenyljodidchlorid**  $C_6H_4Cl_2J$   
1068. 1071.

**m-Chlorphenyljodidchlorid**  $C_6H_4Cl_2J$   
1071.

**p-Chlorphenyljodidchlorid**  $C_6H_4Cl_2J$   
1071.

**m-Bromphenyljodidchlorid**  $C_6H_4Cl_2BrJ$   
1071.

**Hexajodbenzol**  $C_6J_6$  625.

#### Derivate des Toluols.

**o-Chlorbenzalchlorid**  $C_7H_5Cl_2$  1053.

**o-Chlorbenzotrichlorid**  $C_7H_4Cl_3$  1052.

**o-Tolyljodidchlorid**  $C_7H_7Cl_2J$  1062.

**p-Tolyljodidchlorid**  $C_7H_7Cl_2J$  1061.

#### Derivate der Xylole.

**Dibrom-o-xylol**  $C_8H_8Br_2$  1091.

**Dijod-m-xylol**  $C_8H_8J_2$  1056.

**Tetrajod-m-xylol**  $C_8H_8J_4$  1057.

#### Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_6H_{12}$ .

**Trichlormesitylen**  $C_9H_6Cl_3$  1056.

**Dijodmesitylen**  $C_9H_6J_2$  1055.

**Trijodmesitylen**  $C_9H_6J_3$  1055.

**Chlordijodmesitylen**  $C_9H_6ClJ_2$  1056.

**Dichlorjodmesitylen**  $C_9H_6Cl_2J$  1056.

**Chlorfluorpseudocumol**  $C_9H_8ClF$  1059.

**Dichlorfluorpseudocumol**  $C_9H_8Cl_2F$   
1058. 1059.

**Bromfluorpseudocumol**  $C_9H_8BrF$   
1059.

**Dibromfluorpseudocumol**  $C_9H_8Br_2F$   
1059.

**Jodfluorpseudocumol**  $C_9H_8JF$  1060.

#### Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ .

**n-Chlorpropyltoluol**  $C_{10}H_{13}Cl$  1029.

**p-Chlorbromcymol**  $C_{10}H_{13}ClBr$  1051.  
1052.

#### Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{18}$ .

**Di-o-dichlorstilbendichlorid**  $C_{14}H_{16}Cl_4$   
1054.

**Diphenyltetrachloräthan**  $C_{14}H_{10}Cl_4$   
1032.

**Diphenyldichloridbromäthan**  
 $C_{14}H_{10}Cl_2Br_2$  1032.

#### Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{12}$ .

**Di-o-dichlorstilben**  $C_{14}H_{10}Cl_2$  1054.

**Diphenyldichloräthylen**  $C_{14}H_{10}Cl_2$  1032.

**Di-o-dichlormonochlorstilben**  $C_{14}H_9Cl_3$   
1054.

**Di-o-dichlortolandichloride**  $C_{14}H_8Cl_4$   
1053.

**Bromstilben**  $C_{14}H_{11}Br$  1308. 1309.

**Di-o-dichlortolan**  $C_{14}H_9Cl_2$  1053. 1054.

#### Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{22}$ .

**m-Dixylyltrichloräthan**  $C_{18}H_{19}Cl_3$  1074.

**p-Dixylyltrichloräthan**  $C_{18}H_{19}Cl_3$  1074.

**Derivate der Kohlenwasserstoffe**

- $C_8H_{10}$ .  
 Di-m-xylyldichloräthylen  $C_{18}H_{16}Cl_2$  1074.  
 Di-p-xylyldichloräthylen  $C_{18}H_{16}Cl_2$  1074.  
**Derivate der Kohlenwasserstoffe**  
 $C_{20}H_{22}$ .  
 Dipseudocumyltrichloräthan  $C_{20}H_{22}Cl_3$  1074.  
 $\omega$ -Brom- $\sigma$ -dipseudocumyläthan  $C_{20}H_{22}Br$  1075.  
 Hexamethylstilbendibromid  $C_{20}H_{24}Br_2$  1075.  
 Bromhexamethylstilbenbromid  $C_{20}H_{22}Br_2$  1075.  
**Dipseudocumyldichloräthylen**  
 $C_{20}H_{22}Cl_2$  1075.  
**o-Tridekaphenylendibromid**  
 $C_{78}H_{52}Br_2$  1051.

**3. Jodosoverbindungen.****Derivate des Benzols.**

- o-Chlorjodosobenzol  $C_6H_4OClJ$  1088.  
 — Salze 1089. 1071.  
 m-Chlorjodosobenzol  $C_6H_4OClJ$  1071.  
 p-Chlorjodosobenzol  $C_6H_4OClJ$  1071.  
 m-Bromjodosobenzol  $C_6H_4OBrJ$  1071.  
 p-Bromjodosobenzol  $C_6H_4OBrJ$  1062.  
 o-Nitrojodosobenzol  $C_6H_4O_2NJ$  1070.  
 m-Nitrojodosobenzol  $C_6H_4O_2NJ$ . Salze 1065. 1069.  
 p-Nitrojodosobenzol  $C_6H_4O_2NJ$  1062. 1070.  
**Derivate des Toluols.**  
 o-Jodosotoluol  $C_7H_7OJ$  1082.  
 p-Jodosotoluol  $C_7H_7OJ$ . Salze 1061.

**4. Jodoverbindungen.****Derivate des Benzols.**

- Jodobenzol  $C_6H_5O_2J$  1061.  
 o-Chlorjodobenzol  $C_6H_4O_2ClJ$  1069. 1072.  
 m-Chlorjodobenzol  $C_6H_4O_2ClJ$  1072.  
 p-Chlorjodobenzol  $C_6H_4O_2ClJ$  1072.  
 m-Bromjodobenzol  $C_6H_4O_2BrJ$  1072.  
 p-Bromjodobenzol  $C_6H_4O_2BrJ$  1062.  
 o-Nitrojodobenzol  $C_6H_4O_2NJ$  1070.  
 m-Nitrojodobenzol  $C_6H_4O_2NJ$  1064.  
 p-Nitrojodobenzol  $C_6H_4O_2NJ$  1070.  
**Derivate des Toluols.**  
 o-Jodotoluol  $C_7H_7O_2J$  1062.  
 p-Jodotoluol  $C_7H_7O_2J$  1062.

**5. Nitroso- und Nitro-  
derivate.****Derivate des Benzols.**

- Nitrosobenzol  $C_6H_5ON$  1909. 1910.

Phenyläthylennitrosochlorid  $C_8H_9ONCl$  645.

o-Nitrophenyljodidchlorid  $C_6H_4O_2NCl_2J$  1070.

m-Nitrophenyljodidchlorid  $C_6H_4O_2NCl_2J$  1064.

o-Nitro- $\omega$ -chlorstyrol  $C_8H_7O_2NCl$  1337. 1338.

**Derivate der Kohlenwasserstoffe**  
 $C_8H_{12}$ .

Nitrofluorpseudocumol  $C_8H_{10}O_2NFl$  1059.

Dinitrofluorpseudocumol  $C_8H_8O_2N_2Fl$  1059.

Nitrodijodmesitylen  $C_8H_7O_2NJ_2$  1055.

Trinitromesitylen  $C_8H_5O_6N_3$  1056.

Dinitrodiphenylmethan  $C_{18}H_{10}O_4N_2$  1085.

Dinitrodibenzyl  $C_{14}H_{12}O_4N_2$  1083.

Dinitrostilben  $C_{14}H_{10}O_2N_2$  1083.

p-Dinitrostilben  $C_{14}H_{10}O_4N_2$  1083.

Dinitroditylimethan  $C_{15}H_{14}O_4N_2$  1085.

**6. Schwefelderivate.****Derivate des Benzols.**

Benzolsulfinsäuremethylester  $C_7H_7O_2S$  1087.

Benzolsulfinsäureäthylester  $C_8H_9O_2S$  1085. 1086.

p-Brombenzolsulfinsäuremethylester  $C_7H_7O_2BrS$  1087.

Dibenzolsulfondimethylenidimid

$C_{14}H_{14}O_4N_2S_2$  1089.

Tribenzolsulfontrimethylenidimid

$C_{21}H_{21}O_6N_3S_3$  1089.

Dinitrobenzolsulfosäure  $C_6H_4O_7N_2S$  1160.

**Derivate des Toluols.**

p-Toluolsulfinsäuremethylester

$C_8H_9O_2S$  1087.

p-Toluolsulfinsäureäthylester  $C_9H_{11}O_2S$  1085. 1086.

p-Toluolsulfonsäuremethylester

$C_8H_9O_3S$  1087.

Chlornitrotoluolsulfosäure  $C_7H_7O_3NClS$  1900.

**Derivate der Kohlenwasserstoffe**  
 $C_8H_{10}$ .

o-Xylolsulfosäure  $C_8H_{10}O_3S$ . Salze 1091.

o-Xylolsulfochlorid  $C_8H_9O_3ClS$  1091.

o-Xylolsulfamid  $C_8H_{11}O_3NS$  1091.

(3)-Chlor-o-xylyl-(6)-sulfosäure

$C_8H_8O_3ClS$  1296.

(4)-Chlor-o-xylyl-(5)-sulfosäure

$C_8H_8O_3ClS$  1296.

Dibrom-o-xyloisulfosäure  $C_6H_6O_3Br_2S$  1091.  
 Jodxyloisulfosäure  $C_6H_6O_3JS$  Salze 1056.  
 Jodxyloisulfochlorid  $C_6H_6O_3ClJS$  1056.  
 Jodxyloisulfamid  $C_6H_{11}O_3NJS$  1056.  
 Jodxyloisulfanilid  $C_{14}H_{14}O_3NJS$  1056.  
 Dijodxyloisulfosäure  $C_6H_6O_3J_2S$  Salze 1057.  
 Dijodxyloisulfochlorid  $C_6H_7O_3ClJ_2S$  1057.  
 Dijodxyloisulfamid  $C_6H_9O_3NJ_2S$  1057.  
 p-Xyloisulfon  $C_{16}H_{18}O_3S$  1024.  
 Aethylbenzolsulfon  $C_8H_{10}O_3S$  1025.  
**Derivate der Kohlenwasserstoffe**  
 $C_6H_{14}$ .  
 Jodmesitylensulfosäure  $C_9H_{11}O_3JS$  1055.  
 Jodmesitylensulfamid  $C_9H_{12}O_3JS$  1055.  
 Fluorpseudocumolsulfosäure  $C_9H_{11}O_3FIS$  1058.  
 Fluorpseudocumolsulfochlorid  
 $C_9H_{10}O_3ClFIS$  1058.  
 Fluorpseudocumolsulfamid  $C_9H_{12}O_3NFIS$  1058.  
 Chlorfluorpseudocumolsulfosäure  
 $C_9H_{10}O_3ClFIS$  1058.  
 Chlorfluorpseudocumolsulfamid  
 $C_9H_{11}O_3NClFIS$  1058.  
 Bromfluorpseudocumolsulfosäure  
 $C_9H_{10}O_3BrFIS$  1059.  
 Bromfluorpseudocumolsulfamid  
 $C_9H_{11}O_3NBrFIS$  1059.  
 Isopropylbenzolsulfon  $C_9H_{12}O_3S$  1025.  
**Tertiärbutyltoluolsulfosäureanilid**  
 $C_{17}H_{21}O_3NS$  1029.  
**p-Isobutylxyloisulfosäure**  $C_{11}H_{18}O_3S$   
 1091.  
**Tertiäramyltoluolsulfosäureanilid**  
 $C_{18}H_{22}O_3NS$  1030.  
**Hexylbenzolsulfosäure**  $C_{12}H_{18}O_3S$   
 Salze 1023.  
**Dinitrosostilbendisulfosäure**  
 $C_{14}H_{10}O_8N_2S_2$  1084.  
**Dinitrostilbendisulfosäure**  $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$   
 1084.  
**Dipseudocumyldichloräthylen-**  
**disulfosäure**  $C_{20}H_{22}O_6Cl_2S_2$  1075.

## 7. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe.

### A. Primäre Monamine.

**Derivate des Anilins.**  
 Anilin-n-Oxychlorphosphin  $C_6H_5ONCl_2P$   
 1109.  
 Citralanilid  $C_{18}H_{21}N$  1528.  
 Diacetanilid  $C_{10}H_{11}O_2N$  1111. 1261.

Dipropionanilid  $C_{17}H_{19}O_2N$  1261.  
 Phenylacrylamid  $C_9H_9ON$  960.  
 Methylphenylacrylamid  $C_{10}H_{11}ON$  960.  
 Cyanacetylphenylamin  $C_8H_7ON_2$  977.  
 Asym. Diphenyloxamid  $C_{14}H_{12}O_2N_2$  977.  
 Oxanilid-p-disulfosäure  $C_{14}H_{12}O_5N_2S_2$   
 1484.  
 Oxalendianilidoxim  $C_{14}H_{14}O_2N_4$  1121.  
 1122.  
 Diacetylaxalendianilidoxim  $C_{16}H_{18}O_4N_4$   
 1122.  
 Oxaniliddioxim  $C_{14}H_{14}O_2N_4$  1007.  
 Diacetylaxaniliddioxim  $C_{16}H_{18}O_4N_4$  1007.  
 Dibenzoyloxaniliddioxim  $C_{22}H_{22}O_4N_4$   
 1007.  
 Diphenyloxamsäure  $C_{14}H_{11}O_3N + H_2O$   
 977.  
 $\beta$ -Amidocrotonsäureanilid  $C_{10}H_{12}ON_2$   
 1112.  
 $\beta$ -Methylamidocrotonsäureanilid  
 $C_{11}H_{14}ON_2$  1112.  
 Dijodfumaräuredianilid  $C_{16}H_{12}O_4N_2J_2$   
 701.  
 Diglycolanilid  $C_{10}H_8O_3N$  807.  
 Diglycolsäureanilid  $C_8H_8O_3N_2$  807.  
 Thiodiglycolsäuredianilid  $C_{16}H_{16}O_2N_2S$   
 808.  
 Malanilid  $C_{10}H_8O_3N$  1129.  
 Dehydraceticarbonsäureanilid  $C_{15}H_{15}O_3N$   
 783.  
 Anil des Dehydraceticarbonsäureanilids  
 $C_{21}H_{18}O_4N_2$  784.  
 Brenztraubensäureanilid  $C_9H_9O_3N$  1111.  
 Dibenzanilid  $C_{20}H_{15}O_2N$  1112. 1261.  
 Gallanilid  $C_{18}H_{17}O_4N + H_2O$  1391. 1392.  
 1393. 1394.  
 Triacetylallanilid  $C_{19}H_{17}O_7N$  1391.  
 1392. 1393.  
 Tribenzoylgallanilid  $C_{24}H_{22}O_7N$  1392.  
 1393.  
 Benzoylameisensäureanilid  $C_{14}H_{11}O_3N$   
 1483.  
 Anilidoessigsäurehydrazin  $C_8H_{11}ON_2$   
 1937.  
 $\beta$ -Anilidoacrylsäure  $C_8H_7O_3N$  1123.  
 Dinitrosoanilidobernsteinsäure  
 $C_{16}H_{14}O_4N_4$  1123.  
 Diacetanilidobernsteinsäure  $C_{20}H_{20}O_4N_4$   
 1124.  
 Diacetanilidobernsteinsäureanhydrid  
 $C_{20}H_{18}O_3N_4$  1124.  
 Sym. Dibenzamidodianilidobernstein-  
 säure  $C_{30}H_{26}O_4N_4$  1264.  
 Thiodiglycolanilsäure  $C_{10}H_{11}O_3NS$  808.  
 Anilinomethylenglutaconsäure  
 $C_{12}H_{11}O_4N$  780.  
 Anilinomethylenglutaconsäuremono-  
 methylester  $C_{13}H_{13}O_4N$  781.

- Anilinomethylenglutaconsäuredimethyl-  
ester  $C_{14}H_{15}O_4N$  780.  
Phenylbenzoylharnstoff  $C_{14}H_{11}O_2N_2$   
1485.  
s-Phenyl oxyharnstoff  $C_7H_5O_2N_2$  917.  
918.  
Hydroxymethylphenylharnstoff  
 $C_8H_{10}O_2N_2$  917.  
Hydroxyäthylphenylharnstoff  $C_8H_{11}O_2N_2$   
917.  
Hexylphenylharnstoff  $C_{13}H_{20}ON_2$  655.  
Acetalylphenylharnstoff  $C_{13}H_{20}O_2N_2$   
1112.  
Körper  $C_8H_9ON_2$  aus Acetalylphenyl-  
harnstoff 1113.  
Diphenyloxybiuret  $C_{14}H_{11}O_3N_2$  918.  
Thionylanilin  $C_6H_5ONS$  1101.  
Körper  $C_{18}H_{19}ON_2S$  (oder  $C_{18}H_{17}ON_2S$ )  
aus Thionylanilin und Anilin 1101.  
Körper  $C_{20}H_{22}O_2N_2S$  (oder  $C_{20}H_{19}ON_2S$ )  
aus Thionylanilin und Methylanilin  
1101.  
Körper  $C_{18}H_{14}ON_2S$  aus Thionylanilin  
und Diphenylamin 1101.  
Dithiooxanilid  $C_{14}H_{12}N_2S_2$  1121.  
Hydrazindicarbonthiodiphenylamid  
 $C_{14}H_{14}N_4S_2$  1735.  
Dimethylphenylthioharnstoff  $C_9H_{11}N_2S$   
1118.  
Diäthylphenylthioharnstoff  $C_{11}H_{15}N_2S$   
1118.  
Phenyl-(sec.)-butylthioharnstoff  
 $C_{11}H_{15}N_2S$  974.  
Diäthylphenylthioharnstoff  $C_{11}H_{15}N_2S$   
1119.  
Phenylisobutylthioharnstoff  $C_{11}H_{15}N_2S$   
974.  
Phenylisoamylthioharnstoff  $C_{12}H_{18}N_2S$   
974.  
Dipropylphenylthioharnstoff  $C_{13}H_{20}N_2S$   
1118.  
Hexylphenylthioharnstoff  $C_{13}H_{20}N_2S$   
655.  
Diamylphenylthioharnstoff  $C_{17}H_{28}N_2S$   
1119.  
Thiuret  $C_8H_7N_2S_2$  1117.  
Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret  
 $C_{14}H_{21}N_2S_2$  1119.  
Dimethyldipropylphenyldithiobiuret  
 $C_{16}H_{23}N_2S_2$  1119.  
Dimethyläthylphenyldithiobiuret  
 $C_{18}H_{21}N_2S_2$  1119.  
Dimethyläthylphenylpseudodithio-  
biuret  $C_{18}H_{21}N_2S_2$  1119.  
β-Dimethyläthylphenylpseudodithio-  
biuret  $C_{18}H_{21}N_2S_2$  1119.  
α-Aethylpropyltriphenylpseudodithio-  
biuret  $C_{25}H_{27}N_2S_2$  1119.
- β-Aethylpropyltriphenylpseudodithio-  
biuret  $C_{25}H_{27}N_2S_2$  1119.  
α-Phenyl-c-phenyldithioalduret  
 $C_{15}H_{18}N_2S_2$  1116.  
α-Phenyl-c-phenyldithiobenzylalduret  
 $C_{25}H_{25}N_2S_2$  1117.  
α-Phenyldithiodi-c-methylketuret  
 $C_{11}H_{13}N_2S_2$  1114. 1116.  
Phenyldithiobenzyl-di-c-methylketuret  
 $C_{22}H_{22}N_2S_2$  1116.  
Imidodicarbonsäuredithiobenzylester  
 $C_{16}H_{15}O_2NS_2$  1116.  
Thionyl-o-chloranilin  $C_6H_4ONClS$  1102.  
Thionyl-o-bromanilin  $C_6H_4ONBrS$  1102.  
Thionyl-m-bromanilin  $C_6H_4ONBrS$   
1102.  
Thionyl-p-bromanilin  $C_6H_4ONBrS$   
1102.  
p-Bromphenylsenföf  $C_7H_4NBrS$  1202.  
p-Bromphenylsulfurethan  $C_8H_{10}ONBrS$   
1202.  
p-Bromphenylsulfurethansulfür  
 $C_{16}H_{16}O_2N_2Br_2S$  1202.  
Thionyltetra-bromanilin  $C_6HONBr_4S$   
1102.  
Thionyl p-jodanilin  $C_6H_4ONJS$  1102.  
Thionyl-m-dijodanilin  $C_6H_5ONJ_2S$   
1102.  
Thionyl-o-nitranilin  $C_6H_4O_2N_2S$  1102.  
p-Nitrophenylurethan  $C_8H_{10}O_4N_2$  1202.  
p-Nitrophenylsenföf  $C_7H_4O_2N_2S$  1201.  
p-Nitrophenylsulfurethan  $C_8H_{10}O_3N_2S$   
1201. 1202.  
Trinitroxanil  $C_8H_2O_3N_4$  1120.  
Trinitrophenyloxamid  $C_8H_5O_3N_5$  1120.  
Hexanitrocarbanilid  $C_{13}H_5O_{13}N_9$  1121.  
**Derivate der Toluidine.**  
Di-o-toluido-Orthophosphorsäure  
 $C_{14}H_{17}O_2N_2P$ . Salze 1125.  
Orthophosphorsäure-o-toluid  $C_{11}H_{14}ON_2P$   
1124.  
o-Diacettoluid  $C_{11}H_{13}O_2N$  1112.  
o-Tolyfumaramidibromid  
 $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2$  1130.  
o-Tolylmalamid  $C_{18}H_{20}O_3N_2$  1130.  
Brenztraubensäure-o-toluid  $C_{10}H_{11}O_2N$   
1111.  
p-Chlor-o-toluidin  $C_7H_7NCl$  1292. 1293.  
1295.  
a, o-p-Dichlor-o-toluidin  $C_7H_7NCl_2$  1293.  
a, o-p-Dichlor-o-acettoluid  $C_9H_9ONCl_2$   
1292.  
Brom-orthophosphorsäure-o-toluid  
 $C_{21}H_{21}ON_2Br_2P$  1124.  
Thionyl-m-brom-o-toluidin  $C_7H_6ONBrS$   
1103.  
Nitro-orthophosphorsäure-o-toluid  
 $C_{21}H_{21}O_7N_2P$  1125.

- a, o-Nitro-p-chlor-o-toluidin  $C_7H_7O_2N_2Cl$  1293.  
 a, o-Nitro-p-chlor-o-acettoluid  $C_9H_9O_3N_2Cl$  1293.  
 a, m-Nitro-p-chlor-o-toluidin  $C_7H_7O_2N_2Cl$  1293. 1294.  
 Nitroamidotoluolsulfosäure  $C_7H_9O_6N_2S$  1791.  
 Thionyl-m-toluidin  $C_7H_7ONS$  1102.  
 Thionyl-p-toluidin  $C_7H_7ONS$  1102.  
 Körper  $C_{10}H_{10}ON_2S$  aus Thionyl-p-toluidin und Diphenylamin 1102.  
 p-Toluidin-n-Oxychlorphosphin  $C_7H_9ONCl_2P$  1109.  
 Di-p-toluidophosphorsäure  $C_{14}H_{17}O_2N_2P$  1126.  
 o-Phosphorsäure-p-toluid  $C_{21}H_{24}ON_2P$  1125.  
 o-Sulfophosphorsäuretoluid  $C_{21}H_{24}N_2SP$  1125. 1126.  
 Tri-p-tolyguanidin  $C_{22}H_{22}N_6$  1120.  
 p-Tolylsenfö  $C_8H_7NS$  1261.  
 Benzyliden-p-toluidin  $C_{14}H_{18}N$  1856.  
 p-Diacettoluid  $C_{11}H_{18}O_2N$  1112. 1261.  
 Di-p-tolilsuccin  $C_{18}H_{16}O_2N_2$  1124.  
 p-Tolyldibromsuccinamid  $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_2$  1130.  
 p-Tolylfumaramid  $C_{18}H_{18}O_2N_2$  1129.  
 p-Tolylmalamid  $C_{18}H_{20}O_2N_2$  1129.  
 p-Tolylmalaminsäure  $C_{11}H_{18}O_4N$  1129.  
 p-Tolylmalimid  $C_{11}H_{11}O_3N$  1129.  
 Thiodiglycoltolilsäure  $C_{11}H_{15}O_3NS$  808.  
 Brenztraubensäure-p-toluid  $C_{10}H_{11}O_2N$  1111.  
 p-Toluidinomethylenglutaconsäuremonomethylester  $C_{14}H_{15}O_4N$  781.  
 p-Toluidinomethylenglutaconsäuredimethylester  $C_{13}H_{17}O_4N$  780.  
 Di-p-toluidobernsteinsäure  $C_{18}H_{20}O_4N_2$  1124.  
 Di-p-toluidobernsteinsäureäthylester  $C_{20}H_{22}O_4N_2$  1124.  
 Körper  $C_{22}H_{20}O_2N_2$  aus Di-p-toluidobernsteinsäure und Essigsäureanhydrid 1124.  
 Dinitrosodi-p-toluidobernsteinsäure  $C_{18}H_{18}O_6N_4$  1124.  
 Di-p-acettoluidobernsteinsäure  $C_{22}H_{24}O_6N_2 + H_2O$  1124.  
 Di-p-acettoluidobernsteinsäureanhydrid  $C_{22}H_{22}O_5N_2$  1124.  
 p-Nitrobenz-p-toluid  $C_{14}H_{15}O_2N_2$  1162.  
 Gallo-p-toluid  $C_{14}H_{15}O_4N + 2H_2O$  1394.  
 Thionyl-m-brom-p-toluidin  $C_7H_8ONBrS$  1103.  
 Brom-Orthophosphorsäure-p-toluid  $C_{21}H_{21}ON_2Br_3P$  1126.  
 Tribrom-Orthophosphorsäure-p-toluid  $C_{21}H_{15}ON_2Br_3P$  1126.  
 Thionyl-o-nitro-p-toluidin  $C_7H_9O_2N_2S$  1103.  
 Thionyl-m-nitro-p-toluidin  $C_7H_9O_2N_2S$  1103.  
 Nitro-Orthophosphorsäure-p-toluid  $C_{21}H_{21}O_7N_2P$  1126.  
 p-Nitrobenz-m-nitro-p-toluid  $C_{14}H_{11}O_2N_2$  1162.  
**Derivate des Benzylamins.**  
 Benzylchloramin  $C_7H_9ClN$  1097.  
 Benzylchloramin  $C_7H_7Cl_2N$  1097.  
 Benzylacetamin  $C_{12}H_{21}O_2N$  819.  
 Benzylloxamsäure  $C_8H_9O_3N$  976.  
 Benzylfumarimid  $C_{11}H_9O_2N$  1128.  
 Benzylmalimide  $C_{11}H_{11}O_3N$  1128.  
 Benzyltartraminsäure  $C_{11}H_{13}O_3N$  1130.  
 Benzyltartrimid  $C_{11}H_{11}O_4N$  1130.  
 Benzylcitraminsäure  $C_{13}H_{15}O_4N$  1130.  
 Benzylcitrimid  $C_8H_{13}O_3N$  1130.  
 Tetraacetylbenzylaminschleimsäureester  $C_{22}H_{22}O_{11}N$  802.  
 o-Chlorbenzylacetamid  $C_8H_9ONCl$  1858.  
 o-Nitrobenzylamin  $C_7H_9O_2N_2$  1359.  
 o-Nitrobenzylsuccinimid  $C_{11}H_{10}O_4N_2$  1359.  
 o-Nitrobenzylphthalimid  $C_{13}H_{10}O_4N_2$  1358.  
**Basen**  $C_8H_{11}N$ .  
 α-Thionyl-o-xyloidin  $C_8H_9ONS$  1103.  
 Asym. m-Thionylxyloidin  $C_8H_9ONS$  1103.  
 p-Nitrobenz-m-xyloid  $C_{13}H_{14}O_2N_2$  1162.  
 p-Nitrobenznitro-m-xyloid  $C_{13}H_{13}O_3N_2$  1162.  
 Thionylfluor-m-xyloidin  $C_8H_9ONFIS$  1103.  
 p-Xyloidin  $C_8H_{11}N$  1137.  
 Thionyl-p-xyloidin  $C_8H_9ONS$  1103.  
 Acetyl-p-xyloidin  $C_{10}H_{15}ON$  1137.  
 Benzyliden-p-xyloidin  $C_{13}H_{15}N$  1103.  
 Thionyltolubenzylamin  $C_8H_9ONS$  1107.  
 ω-Phenyläthylamin  $C_8H_{11}N$  1830.  
 Phenyläthylformamid  $C_9H_{11}ON$  1831.  
 Phenyläthylacetamid  $C_{10}H_{13}ON$  1831.  
 Phenyläthylbenzamid  $C_{13}H_{15}ON$  1831.  
 Thionyl-α-phenyläthylamin  $C_8H_9ONS$  1107.  
 Thionyl-β-phenyläthylamin  $C_8H_9ONS$  1107.  
 α-Phenyläthylthionaminsäure  $C_8H_{11}O_2NS$  1108.  
 β-Phenyläthylthionaminsäure  $C_8H_{11}O_2NS$  1107.  
 Acetyl-β-phenyläthylamin  $C_{10}H_{15}ON$  1107.

- Benzoyl- $\beta$ -phenyläthylamin  $C_{15}H_{15}ON$  1107.  
 $\alpha$ -Phenyläthylthioharnstoff  $C_{15}H_{15}N_2S$  1108.  
 $\beta$ -Phenyläthylthioharnstoff  $C_{15}H_{15}N_2S$  1107.  
 Di- $\alpha$ -phenyläthylthioharnstoff  $C_{17}H_{20}N_2S$  1108.  
**Amidostyrole.**  
 o-Amidostyrol  $C_8H_7N$  1139.  
 Acetyl-o-amidostyrol  $C_{10}H_{11}ON$  1139.  
 o-Amido- $\omega$ -chlorstyrol  $C_8H_7NCl$  1138.  
 1139.  
 Acetyl-o-amido- $\omega$ -chlorstyrol  $C_{10}H_{11}ONCl$  1139.  
 m-Amidostyrol  $C_8H_7N$  1139.  
 Acetyl-m-amidostyrol  $C_{10}H_{11}ON$  1139.  
 Benzoyl-m-amidostyrol  $C_{15}H_{15}ON$  1139.  
 m-Styrylharnstoff  $C_9H_9ON_2$  1139.  
 p-Amidostyrol  $C_8H_7N$  1139.  
 Acetyl-p-amidostyrol  $C_{10}H_{11}ON$  1139.  
 Benzoyl-p-amidostyrol  $C_{15}H_{15}ON$  1139.  
 p-Styrylharnstoff  $C_9H_9ON_2$  1139.  
**Styrylamin**  $C_8H_{11}N$  1140. — Salze 1141.  
 Styrylbenzamid  $C_{16}H_{15}ON$  1141.  
 Styrylphenylthioharnstoff  $C_{16}H_{15}N_2S$  1141.  
 Styrylphenyl- $\psi$ -thioharnstoff  $C_{16}H_{15}N_2S$  1141.  
 Styrylphtalimid  $C_{17}H_{13}O_2N$  1140.  
 Styrylphtalimiddibromide  $C_{17}H_{13}O_2NBr_2$  1141.  
 Styrylphtalaminsäure  $C_{17}H_{13}O_3N$  1140.  
**Derivate der Basen**  $C_8H_{13}N$ .  
 Thionylcumidin  $C_9H_{11}ONS$  1103.  
 Thionylpseudocumidin  $C_9H_{11}ONS$  1103.  
 Fluorpseudocumidin  $C_9H_{11}NFl$  1059.  
 Acetylfluorpseudocumidin  $C_{11}H_{14}ONFl$  1059.  
 Thionylmesidin  $C_9H_{11}ONS$  1103.  
 Thionylnitromesidin  $C_9H_{11}O_2N_2S$  1103.  
 Thionyldinitromesidin  $C_9H_9O_3N_2S$  1103.  
**Phenpropylamin**  $C_9H_{13}N$ . Salze 913. 1137. 1138.  
 Phenpropylthionylamin  $C_9H_{11}ONS$  913.  
 Phenpropylthionaminsäure  $C_9H_{13}O_2N_2S$  913.  
 Phenpropylthionaminsaures Phenpropylamin  $C_{18}H_{25}O_2N_2S$  913.  
 Phenylphenpropylthioharnstoff  $C_{16}H_{18}N_2S$  913.  
**Basen**  $C_{10}H_{13}N$ .  
 $\beta$ -Cymidin  $C_{10}H_{13}N$  1139.  
 Carvacrylamin  $C_{10}H_{13}N$  1191. 1193.  
 Acetylcarvacrylamin  $C_{12}H_{17}ON$  1193.  
 Carvacrylphenylharnstoff  $C_{17}H_{20}ON_2$  1193.  
 Dicarvacrylharnstoff  $C_{21}H_{28}ON_2$  1193.  
 Dinitrobutylanilin  $C_{10}H_{12}O_4N_2$  1190.  
**Benzhydrylamin**  $C_{15}H_{13}N$  1108.  
 Thionylbenzhydrylamin  $C_{15}H_{11}ONS$  1108.  
 Phenylbenzhydrylaminthioharnstoff  $C_{20}H_{19}N_2S$  1109.  
 Benzylidenbenzhydrylamin  $C_{20}H_{17}N$  1108.  
 o-Oxybenzylidenbenzhydrylamin  $C_{20}H_{17}ON$  1108.  
 Methoxybenzylidenbenzhydrylamin  $C_{21}H_{19}ON$  1108.  
 Cinnamylidenbenzhydrylamin  $C_{22}H_{19}N$  1108.  
 Dibromcinnamylidenbenzhydrylamin  $C_{22}H_{19}NBr_2$  1109.  
 o-Amidodiphenylmethan  $C_{18}H_{15}N$  1814.  
 Acetyl-o-amidodiphenylmethan  $C_{15}H_{15}ON$  1814.  
**Sym. Diphenyläthylamin**  $C_{14}H_{15}N$  1963.  
 Acetyldiphenyläthylamin  $C_{16}H_{17}ON$  1963.  
 Diphenyläthyloxamid  $C_{20}H_{26}O_2N_2$  1963.  
 Monodiphenyläthylharnstoff  $C_{18}H_{18}ON_2$  1963.  
**Derivate des Amidotriphenylmethans.**  
 p-Benzylidenamidotriphenylmethan  $C_{26}H_{21}N$  1146.  
 o-Nitrobenzyliden-p-amidotriphenylmethan  $C_{26}H_{20}O_2N_2$  1146.  
 p-Nitrobenzyliden-p-amidotriphenylmethan  $C_{26}H_{20}O_2N_2$  1146.  
 o-Oxybenzylidenamidotriphenylmethan  $C_{26}H_{21}ON$  1146.

## B. Secundäre Monamine.

- Derivate des Methylanilins.**  
 Methylphenyloxamsäure  $C_9H_9O_3N$  977.  
 Cyanacetylmethylanilin  $C_{10}H_{10}ON_2$  977.  
 Phenylsulfonmethylanilid  $C_{13}H_{13}O_2NS$  1123.  
 p-Tolylsulfonmethylanilid  $C_{14}H_{15}O_2NS$  1123.  
**Derivate des Aethylanilins.**  
 Orthophosphorsäureäthylanilid  $C_{24}H_{20}ON_2P$  1127.  
 Formaldehydderivat des Aethylanilins  $C_{17}H_{22}N_2$  815.  
 Aethylphenyloxamsäure  $C_{10}H_{11}O_3N$  +  $H_2O$  977.  
 Cyanacetyläthylanilin  $C_{11}H_{12}ON_2$  977.

Phenylsulfonäthylanilid  $C_{14}H_{13}O_2NS$   
1123.

p-Tolylsulfonäthylanilid  $C_{15}H_{17}O_2NS$   
1123.

**Monoäthyl-p-toluidinsulfosäure**  
 $C_9H_{13}O_2NS + H_2O$ . Salze 1132.

**Propyltoluidinsulfosäure**  
 $C_{10}H_{13}O_2NS$  1132.

**o-Nitrobenzylallylamin**  $C_{10}H_{13}O_2N_2$   
1865.

**o-Nitrobenzylformylallylamin**  
 $C_{11}H_{15}O_2N_2$  1865.

**Derivate des Diphenylamins.**

**Benzoyl-p-nitrosodiphenylamin**  
 $C_{19}H_{14}O_2N_2$  1505.

**Carbäthoxy-p-nitrosodiphenylamin**  
 $C_{15}H_{14}O_3N_2$  1505.

**o-Nitrobenzylphenylnitrosamin**  
 $C_{15}H_{11}O_3N_2$  1859.

**o-Nitrobenzylanilidophenylsulfon**  
 $C_{19}H_{16}O_4N_2S$  1848.

**Derivate des Benzylanilins.**

**o-Nitrobenzyl-p-chloranilin**  $C_{15}H_{11}O_2N_2Cl$   
1849. 1862.

**o-Nitrobenzyl-p-chlor-formanilid**  
 $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$  1862.

**o-Nitrobenzyl-p-chlorphenylnitrosamin**  
 $C_{15}H_{10}O_3N_2Cl$  1860.

**o-Nitrobenzyl-p-bromanilin**  
 $C_{15}H_{11}O_2N_2Br$  1843. 1863.

**o-Nitrobenzyl-p-bromformanilid**  
 $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$  1863.

**Acetyl-o-nitrobenzyl-p-bromanilin**  
 $C_{15}H_{13}O_3N_2Br$  1843.

**o-Nitrobenzyl-p-bromphenylnitrosamin**  
 $C_{15}H_{10}O_3N_2Br$  1860.

**o-Nitrobenzyl-m-nitranilin**  $C_{15}H_{11}O_4N_2$   
1864.

**o-Nitrobenzylformyl-m-nitranilin**  
 $C_{14}H_{11}O_4N_2$  1864.

**Nitrotolylphenylamin**  $C_{13}H_{12}O_2N_2$  1901.

**Nitrotolylphenylaminsulfosäure**  
 $C_{13}H_{12}O_3N_2S$  1900. 1901.

**Basen**  $C_{14}H_{15}N$ .

**Benzyl-o-toluidin**  $C_{14}H_{15}N$  1138.

**o-Chlorbenzyl-p-toluidin**  $C_{14}H_{14}NCl$   
1856.

**o-Nitrobenzyl-p-tolylnitrosamin**  
 $C_{14}H_{13}O_3N_2$  1860.

**o-Nitrobenzyl-p-toluidophenylsulfon**  
 $C_{20}H_{15}O_4N_2S$  1848.

**Derivate des Diphenyläthylendiamins.**

**Di-o-nitrodiphenyläthylendiamin**  
 $C_{14}H_{14}O_2N_4$  1100.

**Diacetyldi-o-nitrodiphenyläthylendiamin**  $C_{16}H_{16}O_4N_4$  1100.

**Dibenzoyldi-o-nitrodiphenyläthylendiamin**  $C_{22}H_{22}O_4N_4$  1100.

**Di-p-nitrodiphenyläthylendiamin**  
 $C_{14}H_{14}O_2N_4$  1100.

**Tetranitrodiphenyläthylendiamin**  
 $C_{14}H_{12}O_4N_8$  1100.

**Hexanitrodiphenyläthylendiamin**  
 $C_{14}H_{10}O_{12}N_6$  1101.

**Derivate des Dibenzylamins.**

**Dibenzylchloramin**  $C_{14}H_{14}ClN$  1097.

**Phenylbrenzylharnstoff**  $C_{21}H_{20}N_2S$   
1133.

**o-Nitrodibenzylamin**  $C_{14}H_{14}O_2N_2$  1851.

**Distyrylamin**  $C_{16}H_{16}N$  1142.

**Tetranitroditertiärbutyldiphenyläthylendiamin**  $C_{22}H_{22}O_4N_8$  1100.

**C. Tertiäre Monamine.**

**Derivate des Dimethylanilins.**

**Thiodimethylanilin**  $C_{10}H_{10}N_2S$  1101.

**Körper**  $C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$  aus Nitrosodimethylanilin und Benzoylchlorid  
1099.

**p-Bromtrimethylphenylammoniumchlorid**  $C_9H_{13}NBrCl$  1971.

**p-Bromtrimethylphenylammoniumjodid**  $C_9H_{13}NBrJ$  1971.

**Diäthylmethylphenylammoniumchlorid**  
 $C_{11}H_{18}NCl$  1973.

**Diäthylmethylphenylammoniumjodid**  
 $C_{11}H_{18}NJ$  1972.

**o-Vinyldimethylbenzylamin**  
 $C_{11}H_{13}N$  1829. 1830.

**o-Vinyldimethylbenzylaminjodmethylat**  
 $C_{12}H_{15}NJ$  1829.

**Diäthyltoluidinsulfosäuren**

$C_{11}H_{17}O_3NS$ . Salze 1131.

**Dipropyltoluidinsulfosäure**  $C_{15}H_{21}O_3NS$   
+  $2H_2O$  1132.

**o-Dinitrobenzyläthylamin**  
 $C_{16}H_{17}O_4N_2$  1134.

**o-Dinitrodibenzylpropylamin**  
 $C_{17}H_{19}O_4N_2$  1134.

**o-Dinitrodibenzylallylamin**  
 $C_{17}H_{17}O_4N_2$  1134.

**o-Dinitrodibenzylisobutylamin**  
 $C_{16}H_{21}O_4N_2$  1134.

**o-Dinitrodibenzyl-o-toluidin**  
 $C_{21}H_{19}O_4N_2$  1135.

**o-Nitrotribenzylamin**  $C_{21}H_{20}O_2N_2$   
1851.

**o-Dinitrotribenzylamin**  $C_{21}H_{19}O_4N_2$   
1134.

**Tristyrylamin**  $C_{27}H_{27}N$  1142.

**D. Diamine.**

**Derivate der Phenylendiamine.**

**o-Phenylenthioharnstoff**  $C_7H_7N_2S$  1155.

- o-Phenylendiaminderivat des Dichlordiketo-R-pentens  $C_{11}H_7ON_2Cl$  844.  
 Nitro-o-dibenzoylphenylendiamin  $C_{20}H_{15}O_4N_3$  1712.  
 Thionyl-m-phenylendiamin  $C_8H_6O_2N_2S_2$  1105.  
 m-Phenylenthionaminsäure  $C_8H_6O_2N_2S$  1105.  
 Amidotolylurethan  $C_{10}H_{14}O_2N_2$  1127.  
 Acetamidotolylurethan  $C_{12}H_{16}O_3N_2$  1127.  
 m-Phenylendiimidopropylmethylketon  $C_{16}H_{20}O_2N_2$  1796.  
 (2, 4)-Phenylendiamin-1-sulfosäure  $C_6H_4O_2N_2S$  1159.  
 Thionyl-p-phenylendiamin  $C_8H_6O_2N_2S_2$  1105.  
 p-Phenylthioharnstoff  $C_7H_8N_2S$  1155.  
 p-Phenylendiimidopropylmethylketon  $C_{16}H_{20}O_2N_2$  1795.  
 p-Phenylendiaminmonosulfosäure  $C_6H_4O_2N_2S$  1159.  
 Derivate der Basen  $C_7H_{10}N_2$ .  
 Diamidotoluolsulfosäure  $C_7H_{10}O_3N_2S$  1792.  
 m-p-Dibenzoyltolylendiamin  $C_{21}H_{18}O_2N_2$  1712.  
 Thionyl-m-tolylendiamin  $C_7H_6O_2N_2S_2$  1105.  
 Base  $C_{10}H_{10}ON_2$  aus Methyl-o-Phenylendiamin und Brenztraubensäure 1159.  
 n-Methyltolylensulfoharnstoff  $C_8H_{10}N_2S$  1150.  
 Körper  $C_{22}H_{22}ON_2$  aus Anisylphenylketonchlorid und p-Amidodimethylanilin 1267.  
 Acetyl-o-amidobenzylamin  $C_9H_{12}ON_2$  1866.  
 Acetylbenzoyl-o-amidobenzylamin  $C_{16}H_{16}O_2N_2$  1866.  
 1, 3, 4-Methyltolylendiamin  $C_9H_{12}N_2$  1149. 1150.  
 Formyl-p-amidodimethylanilin  $C_8H_{12}ON_2$  1158.  
 o-Xylendiamin  $C_8H_{12}N_2$  1839.  
 Dibenzoxy-o-xylendiamin  $C_{22}H_{20}O_2N_2$  1839.  
 o-Xylendiphtalimid  $C_{24}H_{16}O_4N_2$  1839.  
 Diphenylsulfo-o-xylendiamin  $C_{20}H_{20}O_4N_2S_2$  1839.  
 o-Amido- $\alpha$ -phenyläthylamin  $C_8H_{12}N_2$  1867.  
 Acetyl-o-amido- $\alpha$ -phenyläthylamin  $C_{10}H_{14}ON_2$  1867.  
 Diacetyl-o-amido- $\alpha$ -phenyläthylamin  $C_{12}H_{16}O_2N_2$  1867.  
 Dibenzoyl-o-amido- $\alpha$ -phenyläthylamin  $C_{22}H_{20}O_2N_2$  1867.  
 o-Amidobenzylmethylamin  $C_9H_{12}N_2$  1847.  
 Base  $C_{11}H_{12}ON_2$  aus Aethyl-o-phenylendiamin und Brenztraubensäure 1159.  
 p-Aethyl-o-tolylendiamin  $C_9H_{14}N_2$  1151.  
 n-Aethyltolylensulfoharnstoff  $C_{10}H_{12}N_2S$  1152.  
 p-Nitrobenzyliden-p-äthyl-o-tolylendiamin  $C_{15}H_{17}O_2N_3$  1153.  
 o-Oxybenzyliden-p-äthyl-o-tolylendiamin  $C_{15}H_{16}O_2N_2$  1153.  
 o-Amidobenzyläthylamin  $C_9H_{14}N_2$  1847.  
 Nitrodiamidobutylbenzol  $C_{10}H_{13}O_2N_2$  1190.  
 Dibenzoyldiamidonitrobutylbenzol  $C_{24}H_{23}O_2N_2$  1191.  
 Derivate des Benzidins.  
 Thionylbenzidin  $C_{12}H_8O_2N_2S_2$  1105.  
 Körper  $C_{22}H_{22}O_2N_2$  aus Benzidin und Acetylaceton 1797.  
 Diamidodiphenylthioharnstoff  $C_{15}H_{14}N_2S$  1161.  
 Körper  $C_{26}H_{22}N_2$  aus Di-o-diamidodiphenyl 1740.  
 Diacetylverbindung  $C_{26}H_{26}O_2N_2$  des Körpers  $C_{26}H_{22}N_2$  1740.  
 Dinitrooderivat  $C_{26}H_{20}O_2N_4$  des Körpers  $C_{26}H_{22}N_2$  1740.  
 Basen  $C_{13}H_{14}N_2$ .  
 Phenyl-o-tolylendiamin  $C_{13}H_{14}N_2$  1901.  
 Picrylmethyl-o-phenylendiamin  $C_{18}H_{11}O_6N_2$  1894.  
 o-Amidobenzylanilin  $C_{13}H_{14}N_2$  1843. 1847.  
 o-Amidobenzylacetanilid  $C_{15}H_{16}ON_2$  1843. 1845.  
 o-Acetamidobenzylanilin  $C_{15}H_{16}ON_2$  1844.  
 Acetamidobenzylnitrosoanilin  $C_{15}H_{15}O_2N_3$  1844.  
 o-Amidobenzylanilidophenylsulfon  $C_{16}H_{18}O_2N_2S$  1848.  
 Benzylidenamidobenzylanilin  $C_{20}H_{18}N_2$  1848.  
 Acetyl-o-amidobenzyl-p-chloranilin  $C_{15}H_{13}ON_2Cl$  1849.  
 Benzyliden-o-amidobenzyl-p-chloranilin  $C_{20}H_{17}N_2Cl$  1849.  
 m-Nitrobenzyliden-o-amidobenzyl-p-chloranilin  $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl$  1849.  
 o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl-p-chloranilin  $C_{20}H_{17}ON_2Cl$  1849.  
 o-Amidobenzyl-p-bromanilin  $C_{13}H_{13}N_2Br$  1849. 1863.  
 Acetyl-o-amidobenzyl-p-bromanilin  $C_{15}H_{15}ON_2Br$  1850.



**o-Acetamidobenzyl-p-bromanilin**  
 $C_{15}H_{13}ON_2Br$  1844.  
**o-Amidobenzylacet-p-bromanilin**  
 $C_{15}H_{13}ON_2Br$  1843.  
**Benzyliden-o-amidobenzyl-p-bromanilin**  
 $C_{20}H_{17}N_2Br$  1849.  
**p-Nitrobenzyliden-o-amidobenzyl-p-bromanilin**  
 $C_{20}H_{15}O_2N_2Br$  1850.  
**o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl-p-bromanilin**  
 $C_{20}H_{17}ON_2Br$  1849.  
**Base**  $C_{16}H_{14}ON_2$  aus Benzyl-o-phenylen-diamin und Brenztraubensäure 1159.  
**Derivate des Tolidins.**  
**Thionyltolidin**  $C_{14}H_{10}O_2N_2S_2$  1105.  
**Base**  $C_{22}H_{22}N_2$  aus Tolidin und Formaldehyd 1167.  
**Körper**  $C_{22}H_{22}N_2$  aus o-o-Diamidoditoly und Benzil 1740.  
**Körper**  $C_{22}H_{22}N_2$  aus o-o-Diamidoditoly und Benzil 1740.  
**Thionyldiamidostilben**  $C_{14}H_{10}O_2N_2S_2$  1105.  
**Basen**  $C_{14}H_{16}N_2$ .  
**o-Amidoditolyamin**  $C_{14}H_{16}N_2$  1160. 1161.  
**o-Amidodibenzylamin**  $C_{14}H_{16}N_2$  1851.  
**o-Amidobenzyl-p-toluidin**  $C_{14}H_{16}N_2$  1844. 1848.  
**o-Acetamidobenzyl-p-toluidin**  
 $C_{16}H_{18}ON_2$  1844.  
**Acetamidobenzylnitroso-p-toluidin**  
 $C_{16}H_{17}O_2N_2$  1844.  
**o-Amidobenzyl-p-toluidophenylsulfon**  
 $C_{20}H_{20}O_2N_2S$  1849.  
**Alloxanyl-o-amidoditolyamin**  
 $C_{18}H_{16}O_5N_4$  1161.  
**Dialloxanyl-o-amidoditolyamin**  
 $C_{22}H_{18}O_7N_6$  1161.  
**Dimethylalloxanyl-o-amidoditolyamin**  
 $C_{20}H_{20}O_5N_4$  1161.  
**Di-Dimethylalloxanyl-o-amidoditolyamin**  
 $C_{26}H_{26}O_7N_6$  1161.  
**o-Diamidodibenzylmethylanilin**  $C_{15}H_{15}N_2$  1134.  
**o-Diamidodibenzyläthylamin**  $C_{16}H_{21}N_2$  1134.  
**Divinylbenzidin**  $C_{16}H_{16}N_2$  1139.  
**s-Dimethyldiamidodi-o-tolylmethan**  $C_{17}H_{22}N_2$  1238.  
**o-Diamidodibenzylpropylamin**  
 $C_{18}H_{22}N_2$  1134.  
**o-Diamidodibenzylallylamin**  
 $C_{17}H_{21}N_2$  1134.  
**o-Diamidodibenzylisobutylamin**  
 $C_{18}H_{25}N_2$  1134.  
**s-Diäthyldiamidodi-o-tolylmethan**  
 $C_{19}H_{26}N_2$  1239.

**Benzyl-o-amidobenzylanilin**  
 $C_{20}H_{20}N_2$  1848.  
**o-Diamidotribenzylamin**  $C_{21}H_{23}N_2$  1134.  
**Di-p-tolytolylendiain**  $C_{21}H_{23}N_2$  1513.

#### E. Triamine.

**Triamidobutylbenzol**  $C_{16}H_{17}N_3$  1190.  
**Triacetyltriamidobutylbenzol**  
 $C_{16}H_{22}O_3N_3$  1190.  
**Di-p-tolyltriamidotoluol**  $C_{21}H_{23}N_3$  1511.  
**Phenyl-p-tolyltriamidotoluol**  
 $C_{20}H_{21}N_3$  1513.  
**Tetramethylphenyltriamidotriphenylmethan**  $C_{27}H_{31}N_3$  1101. — Pikrat 1102.  
**Tetramethyltolyltriamidotriphenylmethan** 1103.

### 8. Diazo- und Azoverbindungen.

#### A. Diazoverbindungen.

**Derivate des Benzols.**  
**p-Nitrodiazobenzolimid**  $C_6H_4O_2N_4$  1921.  
**o-p-Dinitrodiazobenzolimid**  $C_6H_4O_4N_4$  1922.  
**Diazobenzolsäure**  $C_6H_5O_3N_2$  1910. 1911.  
**Benzoylphenylbuzylen**  $C_{13}H_{15}ON_4$  1921.  
**Hippurylphenylbuzylen**  $C_{13}H_{15}O_3N_2$  1920.  
**Derivate des Toluols.**  
**Brom-o-diazotoluolperbromid**  $C_7H_8N_2Br$  1953.  
**p-Brom-o-toluolazoimid**  $C_7H_8N_2Br$  1953.  
**Brom-p-toluoldiazoperbromid**  $C_7H_8N_2Br$  1953.  
**Brom-p-toluolazoimid**  $C_7H_8N_2Br$  1953.  
**Diazoacetophenon**  $C_8H_8ON_2$  1918.  
**Resorcindiazo-p-tolunitril**  
 $C_{22}H_{16}O_3N_6$  1919.

#### B. Diazoamidoverbindungen.

**Benzoyldiazoamidobenzol**  
 $C_{19}H_{13}ON_2$  1924.  
**m-Nitrobenzoyldiazoamidobenzol**  
 $C_{19}H_{14}O_3N_4$  1924.  
**Benzoyldiazoamidotoluol**  $C_{21}H_{15}ON_2$  1924.  
**m-Nitrobenzoyldiazoamidotoluol**  
 $C_{21}H_{16}O_3N_4$  1924.  
**Diazoamido-p-tolunitril**  $C_{16}H_{13}N_3$  1919.

## C. Azoverbindungen.

**Dinitromethan-Bisasobenzol** $C_{12}H_{10}O_4N_6$  643.**m-Asostyrol**  $C_{14}H_{11}N_2$  1139.**Derivate des Amidoozobenzols.****Thionylmonamidoazobenzol**  $C_{12}H_9ON_2S$  1104.**Azobenzolthiocarbamin**  $C_{25}H_{20}N_4S$  1161.**m-Nitro-p-amidoazobenzol-m-sulfosäure**  
 $C_{12}H_9O_5N_4S$  1932.**m-Nitro-p-amidoazobenzol-p-sulfosäure**  
 $C_{12}H_9O_5N_4S$  1932.**Thionyldiamidoazobenzol**  $C_{12}H_9O_2N_4S_2$  1104.**Benzolazophenole.****o-Chlorbenzolazophenol**  $C_{12}H_9ON_2Cl$  1931.**o-Chlorbenzolazophenylacetat** $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$  1932.**o-Chlorbenzolazophenylbenzoat** $C_{16}H_{13}O_3N_2Cl$  1932.**m-Chlorbenzolazophenol**  $C_{12}H_9ON_2Cl$  1932.**m-Chlorbenzolazophenylacetat** $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$  1932.**m-Chlorbenzolazophenylbenzoat** $C_{16}H_{13}O_3N_2Cl$  1932.**p-Chlorbenzolazophenol**  $C_{12}H_9ON_2Cl$  1932.**p-Chlorbenzolazophenylacetat** $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$  1932.**p-Chlorbenzolazophenylbenzoat** $C_{16}H_{13}O_3N_2Cl$  1932.**Derivate des Oxyazobenzols.****m-Nitro-p-Oxyazobenzol-m-sulfosäure** $C_{12}H_9O_6N_2S$  1932.**m-Nitro-p-Oxyazobenzol-p-sulfosäure** $C_{12}H_9O_6N_2S$  1932.**m-Dinitrooxyazobenzol**  $C_{12}H_7O_5N_4$  1909.**Azotoluolphenole.****o-Azonitrotoluolnitrokresol**  $C_{14}H_{13}O_3N_4$  1186.**p-Azonitrotoluolnitrokresol**  $C_{14}H_{13}O_3N_4$  1186.**Acetyl-p-azonitrotoluolnitrokresol** $C_{16}H_{15}O_5N_4$  1187.**Derivate des Azobrenzcatechins.****Anilinazobrenzcatechin**  $C_{15}H_{10}O_2N_2$  1933.**p-Nitranilinazobrenzcatechin**  $C_{15}H_9O_4N_3$  1933.**p-Nitranilinazobrenzcatechindiacetat** $C_{16}H_{13}O_6N_3$  1933.**p-Tolidinazobrenzcatechin**  $C_{15}H_{12}O_2N_2$  1933.**Sulfanilsäureazobrenzcatechin** $C_{12}H_{10}O_3N_2S$  1933.**Derivate des Azohydrochinons.****Anilinazohydrochinon**  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  1933.**Anilinazohydrochinonmonobenzoat** $C_{19}H_{14}O_3N_2$  1933.**p-Nitranilinazohydrochinon**  $C_{15}H_9O_4N_3$  1934.**p-Nitranilinazohydrochinonmono-****benzoat**  $C_{16}H_{11}O_5N_3$  1934.**p-Tolidinazohydrochinon**  $C_{15}H_{12}O_2N_2$  1934.**p-Tolidinazohydrochinonmonobenzoat**  
 $C_{20}H_{15}O_3N_2$  1934.**o-Tolidinazohydrochinon**  $C_{15}H_{12}O_2N_2$  1934.**o-Tolidinazohydrochinondibenzoat** $C_{40}H_{30}O_6N_4$  1934.**Sulfanilsäureazohydrochinonmono-**  
**benzoat**  $C_{19}H_{14}O_3N_2S$  1934.**Derivate der Benzolazocyanessig-**  
**säure.****Benzolazocyanessigsäuremethylester** $C_{10}H_9O_3N_2$  1934.**Benzoylbenzolazocyanessigsäuremethy-**  
**ester**  $C_{17}H_{13}O_3N_2$  1934.**Benzolazocyanessigester**  $C_{11}H_{11}O_2N_2$  1934. 1935.**Benzoylbenzolazocyanessigester** $C_{18}H_{13}O_3N_2$  1934.**Methylbenzolazocyanessigsäuremethy-**  
**ester**  $C_{11}H_{11}O_2N_2$  1934.**Methylbenzolazocyanessigester** $C_{12}H_{13}O_2N_2$  1934.**Aethylbenzolazocyanessigsäure** $C_{11}H_{11}O_2N_2$  1935. **$\alpha$ -o-Toluolazocyanessigester**  $C_{12}H_{13}O_3N_2$  1935. **$\alpha$ -p-Toluolazocyanessigester**  $C_{12}H_{13}O_3N_2$  1935.**Benzolazocyanbrenstraubensäure-**  
**ester**  $C_{12}H_{11}O_3N_2$  957.**Tetramethyldiamidoazoxybenzol**  
 $C_{16}H_{20}ON_4$  1158.

## 9. Hydrazinverbindungen.

**Phenylhydrazin**  $C_6H_8N_2$ . Salze 1941.  
1942. 1943.**Thionylphenylhydrazon**  $C_6H_5ON_2S$  1137.**Körper**  $C_{12}H_{12}N_4$  aus Diazobenzol und  
Phenylhydrazin 1920.**Thionyl- $\psi$ -diphenylsulfocarbazon** $C_{12}H_{10}ON_2S_2$  1958.**Phtalyl- $\psi$ -diphenylsulfocarbazon** $C_{21}H_{14}O_2N_4S$  1958.**Thionyl- $\psi$ -diphenylcarbizin**  $C_{12}H_{11}ON_4S_2$  1958.**Acetylamidrazon**  $C_6H_{11}ON_3$  1726. 1727.

Acetylamidrazonphenylhydrazon

$C_{15}H_{17}N_3$  1728.

Harnstoffderivat des Acetylamidrazons

$C_{10}H_{15}O_2N_4$  1727.

Benzoylamidrazon  $C_{14}H_{15}ON_3$  1729.

Diformazyl  $C_{22}H_{22}N_8$  1729.

Formazylphenylketon  $C_{20}H_{16}ON_4$  1728. 1729.

$\alpha$ -Diphenylformamidylphenylhydrazin

$C_{22}H_{22}N_6$  1947.

Acetyl- $\alpha$ -diphenylformamidylphenyl-

hydrazin  $C_{24}H_{26}ON_6$  1948.

$\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -di-diphenylformamidyl-

phenylhydrazin  $C_{38}H_{32}ON_6$  1948.

Methylderivat des Diphenylformamidyl-

phenylhydrazins  $C_{28}H_{27}N_5$  1949.

Körper  $C_{22}H_{16}O_2N_4$  aus Acetyldiphenyl-

formamidylphenylhydrazin 1948.

Tribromderivat  $C_{22}H_{15}O_2N_4Br_3$  des

Körpers  $C_{22}H_{16}O_2N_4$  1948.

Nitroderivat  $C_{20}H_{15}O_3N_5$  aus dem Kör-

per  $C_{22}H_{16}O_2N_4$  1948.

Verbindung  $C_{30}H_{16}ON_4$  aus dem Kör-

per  $C_{22}H_{16}O_2N_4$  1948.

Tribromderivat  $C_{30}H_{13}ON_4Br_3$  des Kör-

pers  $C_{28}H_{16}ON_4$  1948.

Dinitroderivat  $C_{20}H_{14}O_3N_6$  des Körpers

$C_{20}H_{16}ON_4$  1948.

Trinitroderivat  $C_{20}H_{12}O_7N_7$  des Kör-

pers  $C_{20}H_{16}ON_4$  1948.

Spaltungsproduct  $C_{27}H_{20}O_3N_4$  des  $\beta$ -Ben-

zoyl- $\alpha$ -di-diphenylformamidylphenyl-

hydrazins 1948.

Bromderivat  $C_{27}H_{19}O_2N_4Br$  des Kör-

pers  $C_{27}H_{20}O_2N_4$  1949.

Körper  $C_{26}H_{20}O_2N_6$  aus Diphenylphthalid

und Phenylhydrazin 1946.

Körper  $C_{26}H_{18}O_2N_6$  aus Fluoran und

Phenylhydrazin 1946.

$\alpha$ -Acetphenylsemicarbazid  $C_9H_{11}O_2N_3$

1955.

$\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -acetphenylhydrazid

$C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$  1954.

$\alpha$ -Phenylhydrazidoacetanilid  $C_{14}H_{15}ON_3$

1954.

$\beta$ -Acet- $\alpha$ -phenylhydrazidoacetanilid

$C_{16}H_{17}O_2N_3$  1954.

$\beta$ -Phenylhydrazidoacetanilid  $C_{14}H_{15}ON_3$

1954.

$\alpha$ -Phenylglycinyphenylhydrazid

$C_{14}H_{15}ON_3$  1954.

$\alpha$ -Phenylglyciny- $\beta$ -acetphenylhydrazid

$C_{16}H_{17}O_2N_3$  1954.

$\alpha$ -Phenylglyciny- $\beta$ -benzylidenhydrazon

$C_{21}H_{19}ON_3$  1954.

Amid  $C_9H_{10}O_2N_3$  aus Phenylhydrazid-

oxalester 1945.

Amid  $C_{11}H_{12}O_2N_3$  aus Phenylhydrazid-

oxalester 1945.

Oxaminsäurephenylhydrazid  $C_9H_9O_2N_3$

1945.

Acetyloxaminsäurephenylhydrazid

$C_{10}H_{11}O_3N_3$  1945.

Körper  $C_{10}H_9O_2N_3$  aus Acetyloxamin-

säurephenylhydrazid 1945.

Methyloxaminsäurephenylhydrazid

$C_9H_{11}O_2N_3$  1945.

Phenyloxaminsäurephenylhydrazid

$C_{14}H_{15}O_2N_3$  1945.

Oxalursäurephenylhydrazid  $C_9H_{10}O_2N_3$

1945.

Thiooxalursäurephenylhydrazid

$C_9H_{10}O_2N_3S$  1945.

$\beta$ -Succinyphenylhydrazid  $C_{10}H_{10}O_2N_2$

1892. 1893.

Succinyl-di-formylphenylhydrazin

$C_{18}H_{16}O_4N_2$  1958.

Acetyl- $\alpha$ -succinylphenylhydrazin

$C_{20}H_{22}O_4N_4$  1944.

Succinyl-di-acetylphenylhydrazid

$C_{20}H_{22}O_4N_4$  1958.

Benzoyl- $\beta$ -succinylphenylhydrazid

$C_{17}H_{14}O_2N_2$  1893.

Methyl- $\beta$ -succinylphenylhydrazid

$C_{11}H_{13}O_2N_2$  1893.

Aethyl- $\beta$ -succinylphenylhydrazid

$C_{12}H_{14}O_2N_2$  1893.

Benzyl- $\beta$ -succinylphenylhydrazid

$C_{17}H_{16}O_2N_2$  1893.

Phenylmethyl-o-piperazon  $C_{11}H_{12}O_2N_2$

1944.

Acetylphenylmethyl-o-piperazon

$C_{13}H_{14}O_2N_2$  1944.

Metasaccharinsäure-Phenylhydrazid

$C_{12}H_{16}O_3N_2 + H_2O$  788.

Phenylhydrazid der Oxybrassidinsäure

$C_{28}H_{16}O_4N_2$  711. 726.

Körper  $C_{12}H_{11}ON_2$  aus Acetessigester

und Phenylhydrazin 1315. 1316.

Dehydracetcarbonsäurephenylhydrazid

$C_{13}H_{14}O_2N_2$  784.

$\alpha$ -Benzoylphenylhydrazid  $C_{13}H_{12}ON_2$

1954.

$\alpha$ -Benzoylphenylsemicarbazid

$C_{14}H_{13}O_2N_3$  1954.

$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzylidenhydrazon

$C_{20}H_{16}ON_2$  1954.

$\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetphenylhydrazid

$C_{13}H_{14}O_2N_2$  1954.

$\alpha$ -Cuminoylphenylhydrazid  $C_{16}H_{18}ON_2$

1954.

$\beta$ -Cuminoylphenylhydrazid  $C_{16}H_{18}ON_2$

1954.

$\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -benzylidenhydrazon

$C_{23}H_{23}ON_2$  1954.

$\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -phenylsemicarbazid  
 $C_{17}H_{16}O_2N_4$  1954.  
 $\alpha$ -Cuminoyl- $\beta$ -acetphenylhydrazid  
 $C_{18}H_{20}O_2N_4$  1954.  
 Phthalylphenylhydrazin  $C_{14}H_{10}O_2N_2$  1958.  
 o-Chlornitrobenzaldehydphenylhydrazon  $C_{13}H_{10}O_2N_2Cl$  1721.  
 o-Chlorphenylhydrazin  $C_6H_7N_2Cl$  1950.  
 o-Chlorphenylhydrazon des Brenztraubensäureesters  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$  1950.  
 m-Chlorphenylhydrazin  $C_6H_7N_2Cl$  1950.  
 1951.  
 m-Chlorphenylsemicarbazid  $C_7H_5ON_3Cl$  1951.  
 m-Chlorphenylurazol  $C_8H_6O_2N_4Cl$  1951.  
 m-Chlorphenylphenylthiosemicarbazid  
 $C_{13}H_{12}N_4S$  1951.  
 Brenztraubensäure-m-chlorphenylhydrazon  $C_8H_6O_2N_2Cl$  1951.  
 Brenztraubensäureester-m-chlorphenylhydrazon  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$  1951.  
 Benzaldehyd-m-chlorphenylhydrazon  
 $C_{13}H_{11}N_2Cl$  1951.  
 p-Chlorphenylhydrazin  $C_6H_7N_2Cl$  1951.  
 p-Chlorphenylsemicarbazid  $C_7H_5ON_3Cl$  1951.  
 Brehztraubensäure-p-chlorphenylhydrazon  $C_8H_6O_2N_2Cl$  1952.  
 Brenztraubensäureester-p-chlorphenylhydrazon  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$  1952.  
 Benzaldehyd-p-chlorphenylhydrazon  
 $C_{13}H_{11}N_2Cl$  1952.  
 p-Bromphenylhydrazin  $C_6H_7N_2Br$  1952.  
 Acetyl-p-bromphenylhydrazin  
 $C_8H_9ON_2Br$  1952.  
 Acetyl-p-nitrophenylhydrazin  $C_8H_7O_2N_2$  1722.  
 p-Amidoacetylphenylhydrazin  $C_9H_{11}ON_3$  1723.  
 Diacetyl-p-Amidophenylhydrazin  
 $C_{10}H_{13}O_2N_4$  1723.  
 Formylamidodiphenylharnstoff  
 $C_{14}H_{13}O_2N_4$  1724.  
 Acetylamidodiphenylharnstoff  
 $C_{15}H_{15}O_2N_4$  1724.  
 p-Methoxyphenylhydrazin  $C_7H_{10}ON_2$  1965.  
 Acetyl-p-Methoxyphenylhydrazin  
 (p-Methoxyhydracetin)  $C_9H_{12}O_2N_2$  1965.  
 p-Aethoxyphenylhydrazin  $C_8H_{12}ON_2$  1965.  
 Acetyl-p-äthoxyphenylhydrazin  
 $C_{10}H_{14}O_2N_2$  1965.  
**Derivate der Tolyhydrazine.**  
 Toly-p-piperazon  $C_{11}H_{12}O_2N_2$  1944.  
 p-Brom-o-tolyhydrazin  $C_7H_7N_2Br$  1953.

Acetyl-p-brom-o-tolyhydrazin  
 $C_8H_{11}ON_2Br$  1953.  
 p-Tolyhydrazinderivat der Fumarsäure  
 $C_{11}H_{10}O_2N_2$  1944.  
 Brom-p-tolyhydrazin  $C_7H_7N_2Br$  1953.  
 $\alpha$ -Methylphenylhydrazin  $C_7H_{10}N_2$  Salze 1942.  
 $\alpha$ -Isopropylphenylhydrazin  $C_9H_{11}N_2$  1955.  
 $\alpha$ -Benzylphenylhydrazin  $C_{13}H_{14}N_2$  1955.  
 Allyl-p-tolyhydrazin  $C_{10}H_{14}N_2$  1956.  
 1957.  
 Thionylallylphenylhydrazon  
 $C_9H_{10}ON_2S$  1955.  
 Brenztraubensäure-allylphenylhydrazon  
 $C_{12}H_{14}O_2N_2$  1956.  
 Azoallyltolyl  $C_{10}H_{12}N_2$  1957.  
 Diallyl-di-p-tolylyltetrazon  $C_{20}H_{24}N_4$  1957.  
**o-Amidobenzylphenylhydrazin**  
 $C_{13}H_{13}N_3$  1859.  
 Körper  $C_{14}H_{15}ON_3$  aus o-Amidobenzylphenylhydrazin und Phosgen 1860.  
 Thioharnstoff  $C_{14}H_{13}N_3S$  aus o-Amidobenzylphenylhydrazin 1860.  
 Dibenzyliden-o-amidobenzylphenylhydrazin  $C_{27}H_{23}N_3$  1860.  
 o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin  
 $C_{13}H_{14}N_3Cl$  1860.  
 Dibenzyliden-o-amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin  $C_{27}H_{23}N_3Cl$  1860.  
 o-Amidobenzyl-p-bromphenylhydrazin  
 $C_{13}H_{14}N_3Br$  1860.  
 Dibenzyliden-o-amidobenzyl-p-bromphenylhydrazin  $C_{27}H_{23}N_3Br$  1860.  
 o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazin  
 $C_{15}H_{19}ON_3$  1861.  
 Thioharnstoff  $C_{16}H_{17}ON_3S$  aus o-Amidobenzyl-p-phenetylhydrazin 1861.  
 Dibenzyliden-o-amidobenzyl-p-phenetylhydrazin  $C_{29}H_{27}ON_3$  1861.  
**o-Amidobenzyl-p-tolyhydrazin**  
 $C_{14}H_{17}N_3$  1860.  
**Diäthylentriphenylhydrazine**  
 $C_{22}H_{26}N_4$  1949.

## 10. Phenole und Alkohole.

### A. Einwerthige Phenole.

#### Derivate des Phenols.

Phenylphosphorsäure  $C_6H_5O_3P$  1966.  
 Monophenylamidophosphorsäure  
 $C_6H_5O_3NP$  1966.  
 Diphenylamidophosphorsäure  
 $C_{12}H_{13}O_3NP$  1966.  
 Sulfonsäurephenylester  $C_6H_5O_3S$  Salze 1197.

- Methansulfonsäurephenylester  $C_7H_7O_3S$  1197.  
 Aethansulfonsäurephenylester  $C_8H_9O_3S$  1197.  
 n-Propansulfonsäurephenylester  $C_9H_{11}O_3S$  1197.  
 $\gamma$ -Brompropylphenyläther  $C_9H_{11}OBr$  1175.  
 Hexamethylenglycoldiphenyläther  $C_{18}H_{22}O_2$  1175.  
 Chloressigsäurer Phenylester  $C_8H_7O_2Cl$  1459.  
 Dijodfumarsäurediphenylester  $C_{16}H_{10}O_4J_2$  700.  
 $\beta$ -Methyl- $\epsilon$ -phenoxyamylamin  $C_{15}H_{19}ON$  1751.  
 $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -phenoxyvaleriansäure  $C_{12}H_{16}O_3$  1751.  
 $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -phenoxyvaleronitril  $C_{12}H_{15}ON$  1751.  
 $\gamma$ -Phenoxypropylmalonsäureester  $C_{16}H_{22}O_5$  1750.  
 $\gamma$ -Phenoxypropylisobornsteinsäure  $C_{18}H_{26}O_5$  1751.  
 $\gamma$ -Phenoxypropylisobornsteinsäureäthylester  $C_{17}H_{24}O_5$  1750.  
 Körper  $C_8H_{10}O$  aus  $\gamma$ -Phenoxypropylisobornsteinsäureäthylester 1750.  
 Methansulfonsäure-p-bromphenylester  $C_7H_7O_3BrS$  1197.  
 Sym. Tribromphenoläthyläther  $C_8H_7OBr_3$  1175.  
 Sym. Tribromphenolpropyläther  $C_9H_9OBr_3$  1175.  
 Sym. Tribromphenolallyläther  $C_9H_7OBr_3$  1175.  
 Methansulfonsäuretetra-bromphenylester  $C_7H_5O_3Br_4S$  1197.  
 Methansulfonsäurepenta-bromphenylester  $C_7H_3O_3Br_5S$  1197.  
 Methansulfonsäure-o-p-dinitrophenylester  $C_7H_5O_3N_2S$  1197.  
 Tribromdinitrophenetol  $C_8H_5O_3N_2Br_3$  1081.  
**Amidophenole.**  
 o-Thionylanisidin  $C_7H_7O_2NS$  1104.  
 o-Oxyphenylacrylamid  $C_8H_7O_2N$  960.  
 Isocyan säureoxydinitrophenylester  $C_7H_5O_4N_2$  1184.  
 Oxydinitrophenylharnstoff  $C_7H_5O_4N_4$  1185.  
 Oxydinitrophenyl-phenylharnstoff  $C_{12}H_{10}O_4N_4$  1185.  
 Oxydinitrophenylhydrazinharnstoff  $C_{12}H_{11}O_4N_5$  1185.  
 Oxydinitrophenylcarbaminsäuremethylester  $C_8H_7O_4N_2$  1185.  
 Oxydinitrophenylurethan  $C_8H_7O_4N_2$  1185.  
 Acetyl-m-amidophenol  $C_8H_7O_2N$  1178.  
 Diacetyl-m-amidophenol  $C_{10}H_{11}O_4N$  1178.  
 Benzoyl-m-amidophenol  $C_{13}H_{11}O_2N$  1178.  
 Dibenzoyl-m-amidophenol  $C_{22}H_{15}O_2N$  1178.  
 p-Thionylphenetidin  $C_8H_7O_2NS$  1104.  
 Methansulfonsäure-p-amidophenylester  $C_7H_5O_3NS$  1197.  
 Methansulfonsäure-p-acetamidophenylester  $C_8H_9O_4NS$  1197.  
 Amidophenolsulfosäure IV  $C_8H_7O_4NS$  1197.  
 p-Amidophenoldisulfosäuren  $C_8H_7O_7NS$  1197. 1198.  
 Methylenamidophenole  $C_7H_7ON$  1183.  
 Phenocoll  $C_{16}H_{14}O_2N_2$  Salze 1182.  
 Cyanacetylphenocoll  $C_{18}H_{16}O_2N_2$  1182.  
 Phenocolloxaminsäure  $C_{12}H_{14}O_3N_2$  1182.  
 Cyanacetylanisidin  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  1182.  
 Cyanacetyl-p-amidophenetol  $C_{11}H_{12}O_2N_2$  1182.  
 Methoxyphenyloxamsäure  $C_8H_7O_4N$  1183.  
 Aethoxyphenyloxamsäure  $C_{10}H_{11}O_4N$  1182.  
 p-Methoxyphenylphtalaminsäure  $C_{15}H_{13}O_4N$  1383.  
 p-Methoxyphenylphtalimid  $C_{15}H_{11}O_2N$  1383.  
 p-Aethoxyphenylphtalaminsäure  $C_{16}H_{15}O_4N$  1383.  
 p-Aethoxyphenylphtalimid  $C_{16}H_{13}O_2N$  1383.  
 p-Phenetolcarbamid (Dulcin)  $C_8H_{12}O_2N_2$  1180. 1181.  
 Di-p-anisylguanidin  $C_{15}H_{17}O_2N_2$  1182.  
 Benzoyldi-p-anisylguanidin  $C_{22}H_{21}O_2N_2$  1182.  
 Di-p-phenetylguanidin  $C_{17}H_{21}O_2N_2$  1181.  
 Acetyldi-p-phenetylguanidin  $C_{19}H_{23}O_2N_2$  1181.  
 Benzoyldi-p-phenetylguanidin  $C_{22}H_{25}O_2N_2$  1181.  
 o-Oxybenzyliden-p-amidophenol  $C_{13}H_{11}O_2N$  1184.  
 o-Oxybenzyliden-p-anisidin  $C_{14}H_{13}O_2N$  1184.

- o-Oxybenzylidenphenetidin  $C_{15}H_{15}O_2N$  1184.
- 2-Nitro-4'-äthoxydiphenylamin  $C_{14}H_{14}O_2N_2$  1925.
- 2-Nitro-5-oxydiphenylamin  $C_{15}H_{10}O_3N_2$  1925.
- 2-Nitro-5-äthoxydiphenylamin  $C_{14}H_{14}O_3N_2$  1925.
- p-Aethoxydiphenylamin  $C_{14}H_{13}ON$  1926.
- p-Nitrosoäthoxydiphenylamin  $C_{14}H_{14}O_3N_2$  1926.
- Nitrosamin des p-Aethoxydiphenylamins  $C_{14}H_{14}O_2N_2$  1926.
- p-Aethoxy-p-Amidodiphenylamin  $C_{14}H_{10}ON_2$  1926.
- 2-Amido-4'-äthoxydiphenylamin  $C_{14}H_{10}ON_2$  1925.
- 2-Amido-5-äthoxydiphenylamin  $C_{14}H_{10}ON_2$  1925.
- 4-Amido-4'-äthoxydiphenylamin  $C_{14}H_{10}ON_2$  1926.
- Acetyl-4-Amido-4'-äthoxydiphenylamin  $C_{16}H_{18}O_3N_2$  1926.
- Diacetyl-4-Amido-4'-äthoxydiphenylamin  $C_{18}H_{20}O_5N_2$  1926.
- Sulfoharnstoff  $C_{22}H_{20}O_2N_4S$  aus 4-Amido-4'-äthoxydiphenylamin 1926.
- Benzyliden-4-Amido-4'-äthoxydiphenylamin  $C_{21}H_{20}ON_2$  1926.
- o-Nitrobenzyl-p-phenetidin  $C_{15}H_{15}O_2N_2$  1864.
- Formyl-o-Nitrobenzyl-p-phenetidin  $C_{16}H_{15}O_4N_2$  1864.
- o-Nitrobenzyl-p-phenetylnitrosamin  $C_{15}H_{15}O_4N_2$  1861.
- o-Amidobenzyl-p-anisidin  $C_{14}H_{15}ON_2$  1850.
- o-Amidobenzyl-p-phenetidin  $C_{15}H_{15}ON_2$  1850.
- Benzyliden-o-amidobenzyl-p-phenetidin  $C_{22}H_{22}ON_2$  1850.
- o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl-p-phenetidin  $C_{22}H_{22}O_2N_2$  1850.
- Chlor-m-amidophenol  $C_6H_5ONCl$  1174.
- Dibrom-p-amidophenol  $C_6H_5ONBr_2$  1381.
- 1, 2, 4-Diamidophenol  $C_6H_5ON_2$  Salze 1179.
- s-Diamidophenol  $C_6H_5ON_2$  1227.
- s-Diäthylamidomonoxybenzol  $C_{10}H_{10}ON_2$  1226. 1227.
- Diacetyldiäthylamidomonoxybenzol  $C_{14}H_{20}O_3N_2$  1226.
- Triacetyldiäthylamidomonoxybenzol  $C_{16}H_{22}O_4N_2$  1226.
- Dimitrosodiäthylamidomonoxybenzol  $C_{10}H_{14}O_3N_4$  1227.
- Diacetyläthoxydiäthylamidomonoxybenzol  $C_{16}H_{24}O_3N_2$  1227.
- Methansulfonsäure-o-p-diamidophenylester  $C_7H_{10}O_3N_2S$  1197.
- Methansulfonsäure-o-p-diacetdiamidophenylester  $C_{11}H_{14}O_4N_2S$  1197.
- 1, 2, 4, 6-Triamidophenol  $C_6H_5ON_3$  Pikrat 1179.
- Derivate der Kresole.**
- Sulfonsäure-p-Kresylester  $C_7H_5O_3S$  Na-Salz 1197.
- Methansulfonsäure-p-Kresylester  $C_8H_{10}O_3S$  1197.
- p-Methoxy-o-toluolsulfonsäure  $C_8H_{10}O_4S$  1907. 1908.
- p-Methoxy-o-toluolsulfonchlorid  $C_8H_9O_3ClS$  1908.
- p-Methoxy-o-toluolsulfamid  $C_8H_{11}O_3NS$  1908.
- p-Methoxy-m-toluolsulfosäure  $C_8H_{10}O_4S$  1907.
- p-Methoxy-m-toluolsulfonchlorid  $C_8H_9O_3ClS$  1907.
- p-Methoxy-m-toluolsulfonamid  $C_8H_{11}O_3NS$  1907.
- p-Aethoxy-o-toluolsulfosäure  $C_9H_{12}O_4S$  Salze 1187.
- p-Aethoxy-o-toluolsulfosäurechlorid  $C_9H_{11}O_4ClS$  1187.
- p-Aethoxy-m-toluolsulfonamid  $C_9H_{13}O_3NS$  1907.
- p-Propoxy-m-toluolsulfonamid  $C_{10}H_{15}O_3NS$  1907.
- Phthalsäure-p-Kresoläther  $C_{22}H_{18}O_4$  1386.
- m-Nitro-o-Kresol  $C_7H_7O_2N$  1186.
- Acetyl-m-nitro-o-kresol  $C_8H_7O_4N$  1186.
- Benzoyl-m-nitro-o-kresol  $C_{14}H_{11}O_4N$  1186.
- Dibrom-m-nitro-o-kresol  $C_7H_5O_2NBr_2$  1186.
- Acetyldibromnitrokresol  $C_8H_7O_4NBr_2$  1186.
- p-Amido-o-kresol  $C_7H_5ON$  1381.
- Dibenzoyl-p-Amido-o-kresol  $C_{21}H_{17}O_3N$  1381.
- Methylenamidokresol  $C_8H_7ON$  1183.
- Xylenole.**
- a-m-Xylenol  $C_8H_{10}O$  1187.
- m-Xylenolacetat  $C_{10}H_{12}O_2$  1189.
- Xylenolsulfosäure  $C_8H_{10}O_3S$  1188.
- Brom-m-xylenol  $C_8H_9OBr$  1189.
- Nitro-m-xylenol  $C_8H_9O_2N$  1188.
- Nitro-m-xylenolmethylether  $C_9H_{11}O_2N$  1188.
- Methylenamido-m-xylenol  $C_9H_{11}ON$  1183.
- Methoxyamidodimethylbenzol  $C_8H_{10}ON$  1188.

Formylmethoxyamidodimethylbenzol  
 $C_{10}H_{12}O_2N$  1188.

Acetylmethoxyamidodimethylbenzol  
 $C_{11}H_{13}O_2N$  1188.

#### Oxystyrole.

o-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol  $C_8H_7OCl$  1140.

o-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol  $C_8H_7OCl$  1338.

m-Oxystyrol  $C_8H_8O$  1139.

$\psi$ -Cumenol  $C_9H_{10}O$  1385.

Phtalsäure -  $\psi$ -Cumenoläther  $C_{22}H_{20}O_4$   
 1385.

#### Derivate des Propylphenols.

Propylnitrophenol  $C_9H_{11}O_2N$  1539.

Propylamidophenol  $C_9H_{13}ON$  1539.  
 1540.

Acetylpropylamidophenol  $C_{11}H_{15}O_2N$   
 1540.

Triacetylpropylamidophenol  $C_{15}H_{19}O_4N$   
 1540.

#### Derivate des Anethols.

$\alpha$ -Diisonitrosoanethol  $C_{10}H_{12}O_2N_2$  1195.

Diacetyl- $\alpha$ -diisonitrosoanethol  
 $C_{14}H_{16}O_4N_2$  1195.

$\beta$ -Diisonitrosoanethol  $C_{10}H_{12}O_2N_2$  1195.

Diacetyl- $\beta$ -diisonitrosoanethol  
 $C_{14}H_{16}O_4N_2$  1196.

Diisonitrosoanetholanhydrid  $C_{10}H_{10}O_2N_2$   
 1195.

Peroxyd des Diisonitrosoanethols  
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$  1194.

Bromderivat des Peroxyds des Diiso-  
 nitrosoanethols  $C_{10}H_8O_2N_2$  1195.

Nitroderivat des Peroxyds des Diiso-  
 nitrosoanethols  $C_{10}H_8O_2N_3$  1195.

Verbindung  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  aus dem Pero-  
 xyd des Diisonitrosoanethols 1194.

$\alpha$ -Diisonitrosobromanethol  $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$   
 1196.

Diacetyl- $\alpha$ -diisonitrosobromanethol  
 $C_{14}H_{15}O_4N_2Br$  1196.

$\beta$ -Diisonitrosobromanethol  $C_{10}H_{11}O_2N_2Br$   
 1196.

Diacetyl- $\beta$ -diisonitrosobromanethol  
 $C_{14}H_{15}O_4N_2Br$  1196.

Bromdiisonitrosoanetholanhydrid  
 $C_{10}H_8O_2N_2Br$  1195.

Diisonitrosobromanetholanhydrid  
 $C_{10}H_8O_2N_2Br$  1196.

Nitrodiisonitrosoanetholanhydrid  
 $C_{10}H_8O_2N_3$  1195.

#### Derivate der Phenole $C_{10}H_{14}O$ .

p-Bromthymol  $C_{10}H_{13}OBr$  1189.

Tribromthymolphosphorsäureäther  
 $C_{30}H_{34}O_4Br_3P$  1052.

p-Nitrothymoläthyläther  $C_{12}H_{17}O_2N$   
 1189.

Acet-p-amidothymoläthyläther (Thyma-  
 cetin)  $C_{14}H_{21}O_2N$  1189.

Aethoxynitrocymol  $C_{12}H_{17}O_2N$  1189.

Aethoxyamidocymol  $C_{12}H_{19}ON$  1189.

Aethoxychloracetylcymidin  $C_{14}H_{20}O_2NCl$   
 1189.

Aethoxybromacetylcymidin

$C_{14}H_{20}O_2NBr$  1189.

Aethoxyamidocacetylcymidin

$C_{14}H_{22}O_2N$  1190.

Dinitrobutylphenolmethyläther

$C_{11}H_{14}O_3N$  1190.

Dinitrobutylphenoläthyläther

$C_{13}H_{16}O_3N$  1190.

Dinitroisobutylphenol  $C_{10}H_{12}O_3N$  1190.

Tert. Amylphenol  $C_{11}H_{16}O$  1193.

Amylanisol  $C_{11}H_{18}O$  1193.

Amylphenolacetat  $C_{13}H_{18}O_2$  1193.

Triphenylphenol  $C_{24}H_{18}O$  1468.

Acetyltriphenylphenol  $C_{26}H_{20}O_2$  1468.

#### B. Zweierwerthige Phenole.

#### Derivate der Phenole $C_6H_4O$ .

Monobenzoylbrenzcatechin  $C_{13}H_{10}O$   
 1933.

Guajacolchloressigester  $C_8H_6O_2Cl$  1447.

Brenzcatechinsulfosäure  $C_6H_4O_3S$  1211.

Brenzcatechindisulfosäure  $C_6H_4O_3S_2$   
 1211.

Methylendibrenzcatechin  $C_{12}H_{10}O_2$  1255.

Trioxyaaurin aus Brenzcatechin  $C_{13}H_{10}O_4$   
 1255.

p-Nitrobenzoylguajacol  $C_{14}H_{11}O_3N$  1280.

Dinitrobrenzcatechin  $C_8H_4O_4N_2$  1213.

Diacetyldinitrobrenzcatechin  $C_{10}H_6O_4N_2$   
 1218.

p-Amidobenzoylguajacol  $C_{14}H_{13}O_3N$   
 1280.

Diamidobrenzcatechin  $C_8H_6O_2N_2$  1213.

Disalicylresorcin  $C_{20}H_{14}O_6$  1463.

Bromnitroresorcin-Diäthyläther

$C_{10}H_{12}O_4NBr$  1082.

Tribromnitroresorcin-Diäthyläther

$C_{10}H_{10}O_4NBr_3$  1081.

m-Amidoresorcin (Phloramin)  $C_8H_7O_2N$   
 1227.

Triacetyl-m-amidoresorcin  $C_{12}H_{12}O_5N$   
 1227.

Monobenzoylhydrochinon  $C_{13}H_{10}O_2$   
 1933.

Disalicylhydrochinon  $C_{20}H_{14}O_6$  1463.

Hydrochinonchloressigester  $C_{10}H_8O_4Cl_2$   
 1447.

Nitrohydrochinon  $C_6H_4O_4N$  1214.

Diacetylnitrohydrochinon  $C_{10}H_8O_4N$   
 1214.

Dibenzoylnitrohydrochinon  $C_{20}H_{12}O_4N$   
 1214.

Di-m-nitrobenzoylnitrohydrochinon  
 $C_{22}H_{10}O_{10}N_2$  1214.

**Derivate des Orcins.**Trichlororcin  $C_7H_3O_2Cl_3$  841.Orcinphthaleinanilid  $C_{22}H_{11}O_4N$  1382.**Derivate des Homobrenzcatechins.**Diacetylhomobrenzcatechin  $C_{11}H_{15}O_4$  1212.Homobrenzcatechinmethyläther  $C_9H_{10}O_2$  1212.Homobrenzcatechindimethyläther  $C_9H_{12}O_2$  1212.Homobrenzcatechinäthyläther  $C_9H_{12}O_2$  1212.Homobrenzcatechinmethyläthyläther  $C_{10}H_{14}O_2$  1212.Homobrenzcatechindiäthyläther  $C_{11}H_{16}O_2$  1212.Homobrenzcatechinsulfosäure  $C_7H_5O_3S$ . Salze 1211.Xylocatechin  $C_9H_{10}O_2$  1188.Xylocatechinmethyläther  $C_9H_{12}O_2$  1188.**Derivate des Eugenols.**Eugenolelessigsäure  $C_{12}H_{14}O_4$  1221.Eugenolelessigsäureamid  $C_{12}H_{15}O_5N$  1221.p-Nitrobenzoyl-eugenol  $C_{17}H_{15}O_3N$  1281.p-Amidobenzoyl-eugenol  $C_{17}H_{17}O_3N$  1281.Diisoeugenol  $C_{20}H_{24}O_4$  1310.**Derivate des Safrols.**Safrol- $\alpha$ -nitrosit  $C_{10}H_{10}O_3N$  1216. 1217. 1220.Körper  $C_{16}H_{17}O_4N_3$  aus Safrol- $\alpha$ -nitrosit und Phenylhydrazin 1217. 1220.Körper  $C_{15}H_{20}O_4N_2$  aus Safrol- $\alpha$ -nitrosit und Piperidin 1217. 1220.Safrol- $\beta$ -nitrosit  $C_{10}H_{10}O_3N$  1216. 1217. 1220.Körper  $C_{10}H_9O_3N$  aus Safrol- $\beta$ -nitrosit mit Salzsäure 1217. 1220.Körper  $C_{16}H_{15}O_4N_3$  aus Safrol- $\beta$ -nitrosit und Phenylhydrazin 1217. 1220. **$\alpha$ -Diisonitrosobromisafrol** $C_{10}H_9O_4N_2Br$  1219.Diacetyl- $\alpha$ -diisonitrosobromisafrol  $C_{14}H_{13}O_4N_2Br$  1219.Diisonitrosobromisafrolanhydrid  $C_{10}H_7O_3N_2Br$  1219.Diisonitrosobromisafrolhyperoxyd  $C_{10}H_7O_4N_2Br$  1219.Diisonitrosobromisafrolanhydrid  $C_{10}H_7O_3N_2$  1219.**Diäthoxydiamidodiphenylmethan** $C_{17}H_{22}O_4N_2$  1239.**Di-p-oxyphenyltrichloräthan** $C_{14}H_{11}O_2Cl_3$  1076.

Dinitro-di-oxyphenyltrichloräthan

 $C_{14}H_9O_2N_2Cl_3$ . Salze 1076.Diacetyldinitro-di-oxyphenyltrichloräthan  $C_{18}H_{13}O_8N_2Cl_3$  1076.Tetranitro-di-p-oxyphenyltrichloräthan  $C_{14}H_7O_{10}N_4Cl_3$  1076. — Salze 1077.

Diamidodioxypiphenyltrichloräthan

 $C_{14}H_{15}O_8N_2Cl_3$  1077.Dianisyltrichloräthan  $C_{16}H_{15}O_2Cl_3$  1077.**Dioxystilbene.** $\beta$ -o-Dioxystilben  $C_{14}H_{12}O_2$  1433. 1434. $\beta$ -o-Dimethoxystilben  $C_{16}H_{16}O_2$  1434. $\beta$ -o-Dimethoxystilbendibromid $C_{16}H_{16}O_2Br_2$  1435.Dibenzoyl- $\beta$ -o-dioxystilben  $C_{28}H_{20}O_4$  1434.Dibenzoyl- $\beta$ -o-dioxystilbendibromid $C_{28}H_{20}O_4Br_2$  1434.m-Dimethoxystilben  $C_{16}H_{16}O_2$  1435.Dibenzoyl-m-Dioxystilben  $C_{28}H_{20}O_4$  1435.p-Dioxystilben  $C_{14}H_{12}O_2$  1077.Di-p-methoxystilben  $C_{16}H_{16}O_2$  1077.Dibenzoyl-p-dioxystilben  $C_{28}H_{20}O_4$  1435.

p-Dimethoxystilbendibromid

 $C_{16}H_{16}O_2Br_2$  1435.**C. Dreierwerthige Phenole.****Derivate des Pyrogallols.**Körper  $C_{10}H_{12}O_4$  aus Pyrogallol und Benzaldehyd 1256.Diacetylderivat des Körpers  $C_{10}H_{12}O_4$  aus Pyrogallol  $C_{22}H_{16}O_6$  1256.Triacetylderivat des Körpers  $C_{10}H_{12}O_4$  aus Pyrogallol  $C_{25}H_{16}O_7$  1256.Bromderivat des Körpers  $C_{10}H_{12}O_4$  aus Pyrogallol  $C_{15}H_{11}O_4Br$  1256.Farbstoff  $C_{15}H_{11}O_4$  aus Pyrogallol und Benzaldehyd 1257.Acetylderivat des Farbstoffes  $C_{15}H_{11}O_4$  aus Pyrogallol  $C_{25}H_{16}O_7$  1257.**Derivate des Phloroglucins.**Phloroglucin  $C_6H_6O_3$  1581.Triphloroglucin  $C_{18}H_{14}O_7$  1581.Triphloroglucinchlorid  $C_{18}H_{15}O_8Cl$  1581.Trinitrophloroglucin  $C_6H_3O_3N_3$  1081. 1225.Trinitrophloroglucin-Dimethyläther  $C_8H_7O_3N_3$  1082.Trinitrophloroglucin-Diäthyläther  $C_{10}H_{11}O_3N_3$  1081.

Trinitrophloroglucin-Triäthyläther

 $C_{15}H_{15}O_3N_3$  1081. 1082.

Trinitrophloroglucin-Trippropyläther

 $C_{15}H_{21}O_3N_3$  1082.Trinitrophloroglucin-Triisopropyläther  $C_{15}H_{21}O_3N_3$  1082.Trinitrophloroglucin-Tribenzyläther  $C_{27}H_{21}O_3N_3$  1082.Triamidophloroglucin  $C_6H_3O_3N_3$  1225.Iridol  $C_9H_{10}O_3$  1574.Methyliridol  $C_{10}H_{14}O_3$  1574.



## D. Vierwerthige Phenole.

- Iretol  $C_7H_8O$  1574. 1575.  
 Monomethyliretol  $C_8H_{10}O$  1575.  
 Tetramethyliretol  $C_{11}H_{14}O$  1575.  
 Dihydrotetramethyliretol  $C_{11}H_{16}O$  1575.  
 Dehydro-di-tetramethyliretol  $C_{22}H_{20}O$  1575.  
 Pentamethyliretol  $C_{12}H_{16}O$  1575.  
 Teträthyliretol  $C_{12}H_{24}O$  1575.  
 Dimethoxyhydrochinon  $C_6H_{10}O_4$  1228. 1406.  
 Diresorcinsulfon  $C_{12}H_8O_6S$  1230.  
 Tetraacetyldiresorcinsulfon  $C_{20}H_{16}O_{10}S$  1230.  
 Diresorcindisulfosäure  $C_{12}H_{10}O_{10}S_2$  1230.  
 Dichlordiphenoxyhydrochinon  $C_{18}H_{12}O_4Cl_2$  1505.

## E. Alkohole.

- o-Nitrobenzylalkohol  $C_7H_7O_2N$  1359.  
 Phenylallylcarbinol  $C_{10}H_{12}O$  1235.  
 Acetylphenylallylcarbinol  $C_{12}H_{14}O_2$  1235.  
 Triphenylvinylalkohol  $C_{20}H_{16}O$  1033.

## 11. Thiophenole und Selenverbindungen.

- Nitroamidophenylmercaptan  $C_6H_5O_2N_2S$  1915.  
 Diamidophenylmercaptan  $C_6H_5N_2S$  1915.  
 Phenylsulfid  $C_{12}H_{10}S$  1202.  
 Dibromphenylsulfid  $C_{12}H_8Br_2S$  1203.  
 Phenylsulfidsulfosäure  $C_{12}H_{10}O_3S_2$  1198.  
 Phenylsulfidsulfosäurechlorid  $C_{12}H_9O_3ClS_2$  1198.  
 Phenylsulfidsulfosäureamid  $C_{12}H_{11}O_3NS_2$  1198.  
 Phenylsulfiddisulfosäure  $C_{12}H_{10}O_4S_2$  Salze 1198.  
 Phenylsulfiddisulfosäurechlorid  $C_{12}H_9O_4S_2Cl_2$  1198.  
 Nitroamidodiphenylsulfid  $C_{12}H_{10}O_4N_2S_2$  1915.  
 Ditolylendisulfid  $C_{14}H_{14}S_2$  1914.  
 Dixylendisulfid  $C_{18}H_{18}S_2$  1915.  
 Diphenylsulfonäthyläther  $C_{16}H_{18}O_3S_2$  1199.  
 Phenylsulfonoxysulfobenzid  $C_{24}H_{18}O_3S_2$  1123.  
 Dioxysulfobenzid  $C_{12}H_{10}O_4S$  1210.  
 Tollylsulfonäthylalkohol  $C_8H_{12}O_3S$  1199.  
 Ditollylsulfonäthyläther  $C_{18}H_{22}O_3S_2$  1199.

- Dibromdidotylsulfon  $C_{14}H_{14}O_2Br_2S$  1234.  
 p-Tollylsulfonoxysulfobenzid  $C_{22}H_{22}O_3S_2$  1123.  
 Dioxyditollylsulfon  $C_{14}H_{14}O_4S$  1234.

## Selenverbindungen.

- Diphenylselenid  $C_{12}H_{10}Se$  1203.  
 Diphenylselenidchlorid  $C_{12}H_{10}Cl_2Se$  1203.  
 Phenylselenidbromid  $C_{12}H_{10}Br_2Se$  1203.  
 Phenylselenoxyd  $C_{12}H_{10}OSe$  1203.

## 12. Aldehyde.

## Derivate des Benzaldehyds.

- Benzaldehydpropylthionaminsäure  $C_{10}H_{13}O_2NS$  912.  
 Benzaldehydpropylthionaminsäures Anilin  $C_{16}H_{22}O_2N_2S$  912.  
 Benzaldehyd-i-butylthionaminsäure  $C_{11}H_{17}O_2NS$  912.  
 Benzaldehyd-i-butylthionaminsäures Anilin  $C_{17}H_{24}O_2N_2S$  912.  
 Benzaldehyd-n-amylthionaminsäure  $C_{12}H_{19}O_2NS$  912.  
 Benzaldehyd-n-amylthionaminsäures Anilin  $C_{18}H_{26}O_2N_2S$  912.  
 Benzaldehyddiphenylpropylthionaminsäure  $C_{16}H_{19}O_2NS$  913.  
 Dibenzaladonit  $C_{12}H_{20}O_3$  663.  
 Benzylidenformamid  $C_8H_{11}O_2N_2$  1890.  
 Benzalacetalamin  $C_{13}H_{19}O_2N$  819.  
 Benzylidenamidoacetal  $C_{13}H_{19}O_2N$  1830. 1832.  
 Chloralbenzaloxim  $C_8H_8O_2NCl$  828.  
 Dihydrobenzaloximimidbromid  $C_7H_9ONBr_2$  1413.  
 Benzylbenzaloxim  $C_{14}H_{15}ON$  1137.  
 Benzsynaloxim-N-Benzyläther  $C_{14}H_{15}ON$  1417. 1418. 1419. 1420. 1421. 1422.  
 Tetrazon aus Benzaldehydhydrazon  $C_{22}H_{22}N_4$  1963. 1964.  
 Benzylidenallyl-p-tolylhydrazin  $C_{17}H_{19}N_2$  1957.  
 o-Nitrobenzsynaloxim  $C_7H_7O_2N_2$  1416.  
 o-Nitrobenzsynaloxim-O-Methyläther  $C_8H_9O_2N_2$  1417.  
 o-Nitrobenzsynaloxim-N-Methyläther  $C_9H_9O_2N_2$  1417.  
 Carbanilido-o-nitrobenzsynaloxim  $C_{14}H_{11}O_4N_2$  1416.  
 Carbo-p-toluido-o-nitrobenzsynaloxim  $C_{13}H_{13}O_4N_2$  1417.  
 o-Nitrobenzantialdoxim-O-Methyläther  $C_8H_9O_2N_2$  1417.

**Carbanilido-o-nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{14}H_{11}O_4N_3$  1416.  
**Carbo-p-toluido-o-nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{15}H_{13}O_4N_3$  1416.  
**Carbo-p-toluido-m-nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{15}H_{13}O_4N_3$  1431.  
**Carbanilido-m-Nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{14}H_{11}O_4N_3$  1430.  
**Carbo-o-toluido-m-nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{15}H_{13}O_4N_3$  1431.  
**Carbo-p-toluido-m-nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{15}H_{13}O_4N_3$  1431.  
**Carbo-o-toluido-p-nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{15}H_{13}O_4N_3$  1430.  
**Carbo-p-toluido-p-nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{15}H_{13}O_4N_3$  1430.  
**Carbo-p-toluido-p-nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{15}H_{13}O_4N_3$  1430.  
**Carbo-o-toluido-p-nitrobenzantialdoxid**  
 $C_{15}H_{13}O_4N_3$  1430.  
**Acetyl-o-amidobenzaldoxid**  $C_8H_{10}O_2N_2$   
 1866.  
**Derivate der Aldehyde**  $HO.C_6H_4$   
 $.CHO$ .  
**Dibenzoylsalicylaldoxid**  $C_{21}H_{15}O_4N$   
 1425.  
**Oximidobenzoylsalicylaldoxid**  
 $C_{14}H_{11}O_3N$  1424. 1425.  
**Phenolbenzoylsalicylaldoxid**  $C_{14}H_{11}O_3N$   
 1425.  
**Phenolbenzoylsalicylaldoxid-O-Benzyl-**  
**äther**  $C_{21}H_{17}O_3N$  1425.  
**Benzoyl-N-Benzylsalicylaldoxid**  
 $C_{21}H_{17}O_3N$  1426.  
**Dibenzylsalicylaldoxid**  $C_{21}H_{19}O_2N$   
 1425.  
**Salicylaldehyd-as-methylphenylhydr-**  
**azon**  $C_{14}H_{14}ON_2$  1966.  
 **$\beta$ -Trithiosalicylaldehyd**  $C_{21}H_{15}O_3S_3 +$   
 $3 C_2H_5O$  1431. 1432. 1434.  
**Tribenzoyl- $\beta$ -Trithiosalicylaldehyd**  
 $C_{48}H_{30}O_6S_3$  1432. 1434.  
**Carbo-o-toluido-o-anisantialdoxid**  
 $C_{16}H_{16}O_3N_2$  1429.  
**Carbo-p-toluido-o-anisantialdoxid**  
 $C_{16}H_{16}O_3N_2$  1430.  
**Tetrabromdihydro-m-oxybenzaldehyd**  
 $C_7H_4O_2Br_4$  1413.  
 **$\beta$ -Trithio-m-oxybenzaldehyd**  
 $C_{21}H_{15}O_3S_3 + 3 C_2H_5O$  1432.  
**Tribenzoyl- $\beta$ -Trithio-m-oxybenzaldehyd**  
 $C_{48}H_{30}O_6S_3$  1432. 1435.  
 **$\beta$ -Trithiomethyl-m-oxybenzaldehyd**  
 $C_{24}H_{22}O_3S_3 + 2 C_2H_5$  1433.  
**Polym. Thiomethyl-m-oxybenzaldehyd**  
 $(C_8H_8OS)_x$  1432. 1435.  
**Benzoyl-p-oxybenzaldehyd**  $C_{14}H_{10}O_3$   
 1433.

**Polym. Benzoylthio-p-oxybenzaldehyd**  
 $(C_{14}H_{10}O_2S)_x$  1433.  
 **$\beta$ -Trithio-p-oxybenzaldehyd**  $C_{21}H_{15}O_3S_3$   
 1433. 1435.  
**Benzoyl- $\beta$ -Trithio-p-oxybenzaldehyd**  
 $C_{48}H_{30}O_6S_3$  1433. 1435.  
**Carbanilido-p-anissynaldoxid I**  
 $C_{15}H_{14}O_3N_2$  1428.  
**Carbanilido-p-anissynaldoxid II**  
 $C_{15}H_{14}O_3N_2$  1428.  
**Carbanilido-p-anisantialdoxid**  
 $C_{15}H_{14}O_3N_2$  1428.  
**Carbo-o-Toluido-p-anissynaldoxid I**  
 $C_{16}H_{16}O_3N_2$  1428.  
**Carbo-o-toluido-p-anissynaldoxid II**  
 $C_{16}H_{16}O_3N_2$  1429.  
**Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxid I**  
 $C_{16}H_{16}O_3N_2$  1429.  
**Carbo-p-toluido-p-anissynaldoxid II**  
 $C_{16}H_{16}O_3N_2$  1429.  
**Carbo-p-toluido-p-anisantialdoxid**  
 $C_{16}H_{16}O_3N_2$  1429.  
**Protocatechualdehydphenylhy-**  
**drazone**  $C_{18}H_{12}O_2N_2$  1437.  
**Phenylacetalaldoxid**  $C_8H_7ON$  1830.  
**Hydrosimmetaldoxid**  $C_9H_{11}ON$  1424.  
**Cinnamylidenallyl-p-tolyldiazin**  
 $C_{19}H_{20}N_2$  1957.  
**Derivate des Cuminaldehyds.**  
**Carbanilidocuminantialdoxid**  
 $C_{17}H_{15}O_3N_2$  1430.  
**Carbo-p-toluidocuminsynaldoxid I**  
 $C_{18}H_{20}O_3N_2$  1430.  
**Carbo-p-toluidocuminsynaldoxid II**  
 $C_{18}H_{20}O_3N_2$  1430.  
**Carbo-o-toluidocuminantialdoxid**  
 $C_{18}H_{20}O_3N_2$  1430.  
**Carbo-p-toluidocuminantialdoxid**  
 $C_{18}H_{20}O_3N_2$  1430.  
**Asarylaldoxid**  $C_{10}H_{13}O_4N$  1437. 1438.

### 13. Ketone.

**Derivate des Acetophenons.**  
**Methylphenylketoximäthyläther**  
 $C_{10}H_{15}ON$  834.  
**Chlorisonitrosoacetophenon**  $C_8H_7O_2NCl$   
 1445.  
**Chloralacetophenon**  $C_{10}H_7O_2Cl_2$  822.  
 823. 824.  
**Chloralacetophenonoxim**  $C_{10}H_{10}O_2NCl_2$   
 823. 824.  
**Chloralacetophenonphenylhydrazon**  
 $C_{16}H_{15}ON_2Cl_2$  823. 824.  
**Bromchloralacetophenone**  
 $C_{10}H_8O_2Cl_2Br$  823. 824.  
**Trichloräthyliden-Acetophenon**  
 $C_{10}H_7OCl_3$  824. 825.

- Trichloräthyliden-Acetophenonoxim  $C_{10}H_9ONCl_3$  825.  
 Trichloräthyliden-Acetophenondibromid  $C_{10}H_7OCl_2Br_2$  825.  
 Butylchloralacetophenon  $C_{12}H_{13}O_2Cl_2$  822. 823.  
 Trichlorbutylen-Acetophenon  $C_{12}H_{11}OCl_3$  823.  
 Chloracetophenon  $C_8H_7OCl$  1212. 1721.  
 Chloracetyl-o-amidoacetophenon  $C_{10}H_{10}O_2NCl$  1870.  
 Trichloracetyl-o-amidoacetophenon  $C_{10}H_9O_2NCl_3$  1870.  
 Propionyl-o-amidoacetophenon  $C_{11}H_{13}O_2N$  1869.  
 n-Butyryl-o-amidoacetophenon  $C_{12}H_{15}O_2N$  1869.  
 i-Butyryl-o-amidoacetophenon  $C_{12}H_{15}O_2N$  1869.  
 Benzoyl-o-amidoacetophenon  $C_{13}H_{13}O_2N$  1869.  
 Phenylsäurederivat des o-Amidoacetophenons  $C_{10}H_{13}O_2N$  1869.  
 Cinnamyl-o-amidoacetophenon  $C_{17}H_{15}O_2N$  1870.  
 Phenacylbenzylamin  $C_{13}H_{13}ON$  1884. 1885. 1886.  
 Diphenacylbenzylamin  $C_{22}H_{21}O_2N$  1884. 1885. 1887.  
 Amid  $C_{22}H_{22}ON_2$  aus Diphenacylbenzylamin 1885. 1887.  
 Diazoacetophenon  $C_8H_7ON_2$  1446.  
 Cyanacetophenonhydrazon  $C_{10}H_{13}N_3$  1010.  
 Acetopyrocatechin  $C_8H_7O_2$  1447.  
 Chloracetopyrocatechin  $C_8H_7O_2Cl$  1212. 1447. 1448.  
 Acetylchloracetopyrocatechin  $C_{12}H_{11}O_2Cl$  1447.  
 Bromacetopyrocatechin  $C_8H_7O_2Br$  1447.  
 Dimethylamidoacetobrenzcatechin  $C_{10}H_{13}O_2N$  Salze 1212. 1448.  
 Anilidoacetobrenzcatechin  $C_{14}O_{10}O_2N$  1212. 1448.  
 Methylanilidoacetobrenzcatechin  $C_{14}H_{15}O_2N$  1212. 1448.  
 Dimethylanilidoacetobrenzcatechin  $C_{16}H_{17}O_2N$  1212. 1448.  
 o-Toluidacetobrenzcatechin  $C_{15}H_{15}O_2N$  1212. 1448.  
 p-Toluidacetobrenzcatechin  $C_{15}H_{15}O_2N$  1212. 1448.  
 Chlorgallacetophenon  $C_8H_7O_4Cl$  1447. 1448.  
 Anhydroglycogallol  $C_8H_6O_4$  1459.  
 Gallochloracetophenon  $C_8H_7O_4Cl$  1459.  
 Gallochloracetophenonhydrazon  $C_{20}H_{20}O_3N_4$  1459.  
 Gallochloracetophenonanilid  $C_{14}H_{12}O_4N$  1459.  
 Gallobromacetophenon  $C_8H_7O_4Br$  1459.  
 Dimethylamidoacetopyrogallol  $C_{10}H_{13}O_4N$  Salze 1212. 1448.  
 Methylanilidoacetopyrogallol  $C_{11}H_{13}O_4N$  1212. 1448.  
 p-Amidophenetolacetopyrogallol  $C_{10}H_{17}O_2N$  1212. 1448.  
 Fisetol  $C_8H_8O_4$  1449.  
 Dimethylfisetolphenylhydrazon  $C_{16}H_{18}O_2N_2$  1449.  
 Diäthylfisetoloxim  $C_{12}H_{17}O_4N$  1449.  
 Ketone  $C_8H_{10}O$ .  
 Aethanoyl-p-toluol  $C_9H_{10}O$  1487.  
 Aethylphenylketoxim  $C_9H_{11}ON$  834.  
 α-Chlorpropiopyrocatechin  $C_8H_7O_2Cl$  1447.  
 α-Brompropiopyrocatechin  $C_8H_7O_2Br$  1447.  
 Phenylvinylketon  $C_8H_8O$  1452.  
 Phenylvinylketonhydrazon  $C_{13}H_{14}N_2$  1452.  
 Ketone  $C_{10}H_{12}O$ .  
 Aethanoyldimethylbenzol  $C_{10}H_{12}O$  1487.  
 Aethanoyläthylbenzol  $C_{10}H_{12}O$  1487.  
 Aethanoyl-p-xylol  $C_{10}H_{12}O$  1487.  
 1, 2, 4-Acetylxylenol  $C_{10}H_{12}O_2$  1188.  
 α-Brombutyropyrocatechin  $C_{10}H_{11}O_2Br$  1447.  
 Aethanoylmesitylen  $C_{11}H_{14}O$  1488.  
 p-Xylvinylketon  $C_{11}H_{14}O$  1452.  
 p-Xylvinylketonhydrazon  $C_{17}H_{18}N_2$  1452.  
 Methyl-o-Cymylketon  $C_{13}H_{16}O$  1450.  
 Methyl-o-Cymylketoxim  $C_{12}H_{17}ON$  1450.  
 Aethyl-o-Cymylketon  $C_{13}H_{16}O$  1451.  
 Derivate des Benzophenons.  
 p-Chlorbenzophenonhydrazon  $C_{19}H_{13}N_2Cl$  1960.  
 Diphenylhydrazon des p-Chlorbenzophenons  $C_{22}H_{15}N_2Cl$  1961.  
 o-Jodbenzophenon  $C_{12}H_9OJ$  1271.  
 o-Jodbenzophenonoxim  $C_{12}H_9ONJ$  1271.  
 o-Nitrobenzophenon  $C_{12}H_9O_2N$  1459.  
 o-Nitrobenzophenonoxim  $C_{12}H_9O_2N_2$  1715. 1716.  
 m-Nitrobenzophenon  $C_{12}H_9O_2N$  1459.  
 p-Nitrobenzophenon  $C_{12}H_9O_2N$  1459.  
 m-Methoxy-p-dimethylamidobenzophenon  $C_{16}H_{17}O_2N$  1460.  
 m-Aethoxy-p-dimethylamidobenzophenon  $C_{17}H_{19}O_2N$  1460.  
 m-Benzoyloxy-p-dimethylamidobenzophenon  $C_{22}H_{21}O_2N$  1460.

m-Methoxy-p-diäthylamidobenzophenon  $C_{18}H_{21}O_2N$  1460.  
 m-Aethoxy-p-diäthylamidobenzophenon  $C_{18}H_{21}O_2N$  1460.  
 Phenylhydrazone des Anisylphenylketons  $C_{20}H_{19}ON_2$  1959.  
 Diphenylhydrazone des Anisylphenylketons  $C_{28}H_{22}ON_2$  1960. 1961.  
 Propyl-o-Cymylketon  $C_{14}H_{20}O$  1451.  
 Phenyl-p-tolylketon  $C_{14}H_{18}O$  1306.  
 p-Tolylphenylketonhydrazon  $C_{20}H_{18}N_2$  1960.  
 Diphenylhydrazone des p-Tolylphenylketons  $C_{28}H_{22}N_2$  1961.  
 Gallacetobenzophenon  $C_{15}H_{12}O_2$  1458.  
 Gallacetobenzophenonhydrazon  $C_{27}H_{27}O_3N_2$  1458.  
 Acetyl-gallacetobenzophenon  $C_{17}H_{14}O_2$  1458. 1459.  
 Acetyl-gallacetobenzophenonmonohydrazon  $C_{23}H_{20}O_3N_2$  1458.  
**Derivate des Desoxybenzoin.**  
 Körper  $C_{28}H_{24}O_2$  aus Desoxybenzoin und Furfurol 1495.  
 Körper  $C_{21}H_{16}O$  aus Desoxybenzoin und Benzaldehyd 1491. 1492.  
 Körper  $C_{21}H_{17}OCl$  aus Desoxybenzoin und Benzaldehyd 1492.  
 Körper  $C_{28}H_{22}O_2$  aus Desoxybenzoin und Acetophenon 1495.  
 o-Nitrodesoxybenzoin  $C_{14}H_{11}O_3N$  1718.  
 o-Nitrodesoxybenzoinoxim  $C_{14}H_{12}O_3N_2$  1718.  
 p-Nitrodesoxybenzoin  $C_{14}H_{11}O_3N$  1719.  
 p-Nitrodesoxybenzoinoxim  $C_{14}H_{12}O_3N_2$  1719.  
 Desylanilid  $C_{20}H_{17}ON$  1736.  
 Acetyl-desylanilid  $C_{22}H_{19}O_2N$  1736.  
 Desyl-p-toluid  $C_{21}H_{19}ON$  1737.  
 Acetyl-desyl-p-toluid  $C_{23}H_{21}O_2N$  1737.  
 Phenyl-desoxybenzoin  $C_{20}H_{16}O$  1299.  
 Benzylidendesoxybenzoin  $C_{21}H_{16}O$  1466.  
 Benzylidendesoxybenzoinoxim  $C_{21}H_{17}ON$  1466.  
 Benzylidendesoxybenzoinphenylhydrazon  $C_{27}H_{25}N_2$  1467. 1491.  
 Dihydrobenzylidendesoxybenzoin  $C_{21}H_{18}O$  1491.  
 Chlorbenzylidendesoxybenzoin  $C_{21}H_{17}OCl$  1043.  
 Dibrombenzylidendesoxybenzoin  $C_{21}H_{16}OBr_2$  1044.  
 Jodbenzylidendesoxybenzoin  $C_{21}H_{17}OJ$  1044.  
 Benzamaron  $C_{25}H_{28}O_2$  1489. 1490. 1491. 1492.  
 Isobenzamaron  $C_{25}H_{28}O_2$  1490.

Körper  $C_{21}H_{16}O$  aus Benzamaron 1492. 1493.  
 Hydrazon des Körpers  $C_{21}H_{16}O$  aus Benzamaron  $C_{27}H_{26}N_2$  1493.  
 m-Nitrobenzamaron  $C_{23}H_{27}O_4N$  1492.  
**Derivate des Benzoin.**  
 Benzoinhydrazin  $C_{14}H_{14}ON_2$  1937.  
 Methylbenzoin  $C_{15}H_{14}O_2$  1462.  
 Methylbenzoinoxim  $C_{15}H_{15}O_2N$  1462.  
 Aethylbenzoin  $C_{16}H_{16}O_2$  1462.  
 Benzoinanil  $C_{20}H_{17}ON$  1460. 1461.  
 Benzoinanilanilid  $C_{26}H_{22}N_2$  1460.  
 Benzoinanil-p-toluid  $C_{27}H_{24}N_2$  1461.  
 Benzoin-p-tolilanilid  $C_{27}H_{24}N_2$  1461.  
 Benzoin-p-tolyl-p-toluid  $C_{28}H_{26}N_2$  1461.  
 p-Xyloläthyl-p-xylylketon  $C_{19}H_{22}O$  1452.  
 p-Xyloläthyl-p-xylylketoxim  $C_{19}H_{22}ON$  1452.  
**Dipseudocumylketondisulfosäure**  
 $C_{19}H_{22}O_7S_2$  1075.

### Diketone.

**Derivate des Benzoylacetons.**  
 Benzoylacetone-Harnstoff  $C_{11}H_{10}ON_2$  972.  
 Benzoylacetone-Guanidin  $C_{11}H_{11}N_3$  972.  
 Phenacetylacetone-Guanidin  $C_{18}H_{18}N_3$  +  $\frac{1}{2}H_2O$  972.  
 Urimido-Benzoylacetone  $C_{11}H_{12}O_2N_2$  972.  
 C-Benzoylacetylacetone  $C_{12}H_{12}O_3$  1498.  
 $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetoxypropylen  $C_{12}H_{12}O_3$  1470.  
 $\alpha$ -Acetylbenzoyl- $\beta$ -oxypropylen  $C_{12}H_{12}O_3$  1470.  
 $\alpha$ -Benzoylacetyl- $\beta$ -oxypropylen  $C_{12}H_{12}O_3$  1471.  
 Dibenzoylacetone  $C_{17}H_{14}O_3$  1497.  
 $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -benzoyloxypropylen  $C_{17}H_{14}O_3$  1471.  
 $\alpha$ -Dibenzoyl- $\beta$ -oxypropylen  $C_{17}H_{14}O_3$  1471.  
 Isodibenzoylacetone  $C_{17}H_{14}O_3$  1497.  
 Dibenzoylacetylacetone  $C_{19}H_{16}O_4$  1498.  
 $\alpha$ -Benzoylacetyl- $\beta$ -benzoyloxypropylen  $C_{19}H_{16}O_4$  1471.  
 o-Benzoyl-Dibenzoylacetone  $C_{24}H_{18}O_4$  1497.  
**Derivate des Bensils.**  
 Kohlensäureester der Benzilmonoxime  $C_{28}H_{22}O_5N_2$  1481. 1482.  
 Bernsteinsäureester der Benzilmonoxime  $C_{32}H_{24}O_6N_2$  1482.  
 Körper  $C_{14}H_{10}ONCl$  aus  $\alpha$ -Benzilmonoxim und  $PCl_5$  1483.  
 Benziloximanil  $C_{20}H_{16}ON_2$  1481.  
 Acetylbenziloximanil  $C_{22}H_{18}O_2N_2$  1481.

Benziloximhydrazon  $C_{20}H_{17}ON_3$  1480.  
 Acetylbenziloximhydrazon  $C_{22}H_{19}O_2N_3$  1480.  
 Benzilmonodiphenylhydrazon  $C_{26}H_{20}ON_2$  1961.  
 Benzildianil  $C_{26}H_{20}N_2$  1460.  
 Benzilanil-p-tolil  $C_{27}H_{22}N_2$  1461.  
 Benzildi-p-tolil  $C_{28}H_{24}N_2$  1461.  
 o-Nitrobenzil  $C_{14}H_9O_4N$  1719.  
 o-Nitrobenzilmonoxime  $C_{14}H_{10}O_4N_2$  1719. 1720.  
 o-Nitrobenzildioxim  $C_{14}H_{11}O_4N_3$  1719.  
 Ditoluylmethan  $C_{17}H_{16}O_2$  1487.  
 Ketone  $C_{18}H_{24}O_2$ .  
 Diäthoxybenzylmethan  $C_{19}H_{20}O_2$  1487.  
 Di-o-xyloylmethan  $C_{19}H_{20}O_2$  1487.  
 Di-m-xyloylmethan  $C_{19}H_{20}O_2$  1487.  
 Di-p-xyloylmethan  $C_{19}H_{20}O_2$  1487.  
 Di-p-mesitoylmethan  $C_{21}H_{24}O_2$  1487.  
**Phenacyldeoxyypiperonoin**  
 $C_{24}H_{18}O_5$  1488.  
**Phenacyldeoxycuminoin**  $C_{28}H_{26}O_5$  1488.  
 Phenacyldeoxycuminoinphenylhydrazon  $C_{26}H_{24}N_2$  1489.  
**Derivate des Diphenyltetraketons.**  
 Dibenzoylglyoxim  $C_{18}H_{12}O_4N_2$  1499.  
 Diphenyltetraketoxim  $C_{18}H_{14}O_4N_4$  1499.

#### 14. Chinone.

**Derivate des Chinons**  $C_6H_4O_2$ .  
 Carbäthoxychinonoxim  $C_9H_8O_4N$  1504.  
 Acetylchinonoxim  $C_8H_7O_3N$  1504.  
 Benzoylchinonoxim  $C_{13}H_9O_3N$  1504.  
 Benzoylchinonoximdichlorid  
 $C_{13}H_7O_3NCl_2$  1504.  
 Methylchinonoxim  $C_7H_7O_2N$  1503.  
 Methylchinonoximdichlorid  $C_7H_5O_2NCl_2$  1503.  
 Methylchinonoxim dibromid  $C_7H_5O_2NBr_2$  1503.  
 Äthylchinonoxim  $C_8H_9O_2N$  1504.  
 Benzylchinonoxim  $C_{10}H_{11}O_2N$  1504.  
 Benzylchinonoxim dichlorid  
 $C_{10}H_9O_2NCl_2$  1504.  
 Benzylchinonoxim dibromid  
 $C_{10}H_9O_2NBr_2$  1504.  
 Chinon-m-nitranilid  $C_{12}H_8O_4N_2$  1502.  
 Chinon-p-nitrotoluid  $C_{12}H_{10}O_4N_2$  1502.  
 Chinon-di-m-nitranilid  $C_{18}H_{14}O_6N_4$  1502.  
 Chinon-di-p-nitrotoluid  $C_{20}H_{16}O_6N_4$  1502.  
 Benzoyl- $\alpha$ -chlorchinonoxim  $C_{13}H_9O_3NCl$  1505.  
 Benzoyl- $\beta$ -chlorchinonoxim  $C_{13}H_9O_3NCl$  1505.  
 Methyl- $\alpha$ -chlorchinonoxim  $C_7H_7O_2NCl$  1504.

Methyl- $\beta$ -chlorchinonoxim  $C_7H_7O_2NCl$  1504.  
 Benzoyldibromchinonoxim  $C_{13}H_7O_3NBr_2$  1505.  
 m-Dijodchinon  $C_6H_2O_2J_2$  1506.  
 Triamidochinon  $C_8H_7O_2N_3$  1508.  
 Diäthoxydichlorchinon  $C_{10}H_{10}O_4Cl_2$  1508.  
 Dimethoxydichlorchinon dimethylhemiacetal  $C_{10}H_{14}O_5Cl_2$  1506.  
 Diäthoxydichlorchinon diäthylhemiacetal  $C_{14}H_{22}O_5Cl_2$  1506.  
 Dichlordiphenoxychinon  $C_{18}H_{16}O_4Cl_2$  1505.  
**Derivate des Chinhydrons.**  
 Dichlorchinhydron  $C_{12}H_8O_4Cl_2 + H_2O$  1507.  
 Dichlordibromchinhydrone  
 $C_{12}H_6O_4Cl_2Br_2$  1508.  
 m-Tetrachlorchinhydrone  $C_{12}H_6O_4Cl_4$  1507.  
 p-Tetrachlorchinhydrone  $C_{12}H_6O_4Cl_4$  1507.  
 Hexachlorchinhydrone  $C_{12}H_2O_4Cl_6$  1507.  
 Dibromchinhydrone  $C_{12}H_8O_4Br_2$  1507.  
 p-Tetrabromchinhydrone  $C_{12}H_6O_4Br_4$  1507. 1508.

#### Derivate des Toluchinons.

Toluchinon-di-p-tolylimid  $C_{21}H_{18}N_2$  1513.  
 Amidotoluchinonmono-p-tolylimid  
 $C_{14}H_{14}ON_2$  1511.  
 Amidotoluchinonphenyl-p-tolylimid  
 $C_{22}H_{18}N_2$  1513.  
 Amidotoluchinon-di-p-tolylimid  $C_{21}H_{17}N_2$  1509. 1510. 1511. 1512. 1513.  
 Triamidotoluchinon  $C_7H_7O_2N_3$  1508.  
**Derivate des Thymochinons.**  
 Thymochinon-di-o-nitranilid  $C_{22}H_{20}O_6N_4$  1502.  
 Thymochinon-di-p-nitrotoluid  
 $C_{24}H_{24}O_6N_4$  1502.

#### 15. Säuren.

##### A. Einbasische Säuren.

##### Derivate der Benzoesäure.

Benzoat des Tertiärbutylcarbinols  
 $C_{18}H_{26}O_2$  651.  
 Pentaglycerintribenzoat  $C_{26}H_{40}O_5$  659.  
 Pentaerythritetribenzoat  $C_{28}H_{40}O_5$  659.  
 Hippursäurephenylester  $C_{15}H_{18}O_3N$  1261. 1262.  
 Anhydrohippursäurephenylester  
 $C_{15}H_{17}O_2N$  1262. 1263.  
 Anhydrohippursäurephenylesterdichlorid  
 $C_{15}H_{15}O_2NCl_2$  1263.

- Oxyhippursäurephenylester  $C_{15}H_{15}O_4N$  1283.
- Hippursäurehydrazin  $C_9H_{11}O_4N_2$  1937.
- Körper  $C_{17}H_9O_4N$  aus Hippursäure und Phtalsäureanhydrid 1952.
- Benzoylamidopropionsäurephenylester  $C_{16}H_{15}O_5N$  1262. 1263.
- Anhydrobenzoylamidopropionsäurephenylester  $C_{16}H_{13}O_5N$  1263.
- $\alpha$ -Benzoylamido- $\alpha$ -oxypropionsäurephenylester  $C_{16}H_{15}O_4N$  1263.
- Benzoylhydrazin  $C_7H_9ON_2$  1937. 1938.
- Isodibenzoylhydrazin  $C_{14}H_{13}O_2N_2$  1904.
- Phenylbenzimidophenyläther  $C_{19}H_{13}ON$  1267.
- Tolylbenzimidophenyläther  $C_{20}H_{17}ON$  1267.
- Körper  $C_{16}H_{15}O_5N$  aus dem Chlorid des Benzoylurethans und Phenolnatriums 1267.
- Allylbenzamid  $C_{10}H_{11}ON$  1260.
- Allylbenzamiddibromid  $C_{10}H_{11}ONBr_2$  1260.
- Acetylbenzylbenzamid  $C_{16}H_{15}O_2N$  1419.
- $o$ -Chlorbenzylbenzamid  $C_{14}H_{13}ONCl$  1858.
- $o$ -Brombenzylbenzamid  $C_{14}H_{13}ONBr$  1858.
- $o$ -Jodbenzylbenzamid  $C_{14}H_{13}ONJ$  1858.
- $o$ -Oxybenzylbenzamid  $C_{14}H_{13}O_2N$  1858.
- Benzylidibenzamid  $C_{21}H_{17}O_2N$  1418.
- Benzoylbenzoacetodinitril  $C_{16}H_{13}ON_2$  1009.
- Aethylbenzhydroximesigsäure  $C_{11}H_{13}O_2N$  934.
- Aethylsynbenzhydroximesäurebenzylester  $C_{16}H_{15}O_3N$  1265.
- Benzenylbromoximesigsäure  $C_9H_9O_2N$  Br 935.
- Benzenylfluoroximesigsäure  $C_9H_9O_2NFl$  935.
- Benzenylnitroximesigsäure  $C_9H_9O_2N_2$  935.
- Benzoylbenzenylhydrazidin  $C_{15}H_{13}ON_2$  1904.
- Dibenzenyldiazidin  $C_{14}H_{11}N_4$  1903. 1904.
- Dibenzimidin  $C_{14}H_{13}N_2 + 2H_2O$  1905.
- Brompropylbenzamidin  $C_{10}H_{13}N_2Br$  1866.
- Benzylphenylbenzenylamidin  $C_{20}H_{15}N_2$  1422.
- $o$ -Tylylphenylbenzenylamidin  $C_{20}H_{15}N_2$  1422. 1423.
- Phenylmethylbenzylbenzenylamidin  $C_{21}H_{20}N_2$  1423.
- Benzylmethylphenylbenzenylamidin  $C_{21}H_{20}N_2$  1423.
- Bromphenylmethylbenzylbenzenylamidin  $C_{21}H_{19}N_2Br$  1423.
- Phenylbenzylphenylbenzenylamidin  $C_{22}H_{22}N_2$  1422. 1423.
- Substitutionsproducte der Benzoösäure.**
- $o$ -Chlorbenzoösäureanhydrid  $C_{14}H_9O_3Cl_2$  1269.
- $o$ -Chlorbenzonitril  $C_7H_4NCl$  1283. 1284.
- $m$ -Chlorbenzoösäureanhydrid  $C_{14}H_9O_3Cl_2$  1269.
- $p$ -Chlorbenzoösäureanhydrid  $C_{14}H_9O_3Cl_2$  1269.
- $o$ -Brombenzoösäureanhydrid  $C_{14}H_9O_3Br_2$  1269.
- $m$ -Brombenzoösäureanhydrid  $C_{14}H_9O_3Br_2$  1269.
- $p$ -Brombenzoösäureanhydrid  $C_{14}H_9O_3Br_2$  1269.
- $o$ -Jodbenzoösäure  $C_7H_5O_2J$  1271. 1272.
- $o$ -Jodbenzoösäuremethylester  $C_8H_7O_2J$  1271.
- $o$ -Jodbenzoösäureäthylester  $C_9H_9O_2J$  1271.
- $o$ -Jodbenzoösäurechlorid  $C_7H_4OClJ$  1271.
- $o$ -Jodbenzoösäureamid  $C_7H_5ONJ$  1271.
- $o$ -Jodbenzoösäureanilid  $C_{12}H_{10}ONJ$  1271.
- $o$ -Jodbenzoösäure- $o$ -toluidid  $C_{14}H_{11}ONJ$  1271.
- $o$ -Jodbenzoösäure- $p$ -toluidid  $C_{14}H_{11}ONJ$  1271.
- $o$ -Jodbenzoylphenylhydrazid  $C_{13}H_{11}ON_2J$  1271.
- Dichlorid des  $o$ -Jodbenzoösäureäthers  $C_9H_5O_2Cl_2J$  1066.
- Jodosobenzoösäure  $C_7H_5O_3J$  1065. — Salze 1066. 1067. 1068.
- Jodosobenzoösäureanhydrid  $C_{14}H_9O_3J_2$  1270. 1271.
- Jodobenzoösäure  $C_7H_5O_4J$  1067.
- Jodobenzoösäure  $C_7H_5O_4J$ . Salze 1269. 1270.
- Acetyljodobenzoösäure  $C_9H_7O_4J$  1067.
- Nitrobenzoylhydrazine  $C_7H_7O_3N_2$  1937.
- Nitro- $o$ -jodobenzoösäure  $C_7H_4O_4NJ$  1274. 1275.
- Nitro- $o$ -jodosobenzoösäure  $C_7H_4O_5NJ$  1274.
- $m$ -Nitro-benzoösäuretrichloräthylester  $C_9H_6O_4NCl_3$  649.
- $p$ -Jodo- $m$ -nitrobenzoösäure  $C_7H_4O_6NJ$  1274.
- $p$ -Jodoso- $m$ -nitrobenzoösäure  $C_7H_4O_7NJ$ . Salze 1273. 1274.
- Trinitrobenzanilid  $C_{13}H_5O_7N_4$  1715.

o-Amidobenzäthylenamid  $C_{10}H_{10}O_2N_4$   
1279.

Aethylenbenzazimid  $C_{10}H_{10}O_2N_4$  1280.

o-Amidobenzhydrazid  $C_7H_6ON_2$  1280.

Amidobenzoylhydrazine  $C_7H_6ON_2$  1937.

Acetylanthranilsäure  $C_8H_7O_2N$  1777.

Benzoylanthranilsäure  $C_{14}H_{11}O_2N$  1777.

Körper  $C_{22}H_{15}O_2N_2$  aus Anthranilsäure  
und Acetessigester 1778.

Methyl-o-amidobenzoësäure  $C_8H_7O_2N$   
1280.

Acetylmethyl-o-amidobenzoësäure  
 $C_{10}H_{11}O_2N$  1280.

Methylnitroso-o-amidobenzoësäure  
 $C_8H_7O_2N_2$  1280.

o-Dimethylamidobenzoësäurejodmethyl-  
lat  $C_{10}H_{14}O_2N_2$  1278.

Körper  $C_{10}H_{15}O_2N$  aus o-Dimethyl-  
amidobenzoësäurejodmethylat und  
Silberoxyd 1278.

Triphenylmethanderivat  $C_{26}H_{27}O_2N_3$   
aus o-Dimethylamidobenzoësäure  
1277.

Phenylanthranilsäure  $C_{13}H_{11}O_2N$  1816.

Amidophenylanthranilsäure  $C_{13}H_{13}O_2N_2$   
1815.

Thionyl-m-amidobenzoësäuremethyl-  
ester  $C_8H_7O_2NS$  1104.

Thionyl-m-amidobenzoësäureäthylester  
 $C_9H_9O_2NS$  1104.

o-Dimethylamidobenzoësäure  $C_8H_{11}O_2N$   
1277. 1279.

m-Dimethylamidobenzoësäure  $C_8H_{11}O_2N$   
1279.

p-Dimethylamidobenzoësäure  $C_8H_{11}O_2N$   
1278. 1279.

Acetyl-p-Dimethylamidobenzoësäure  
 $C_{11}H_{15}O_2N$  1067.

Triamidobenzanilid  $C_{13}H_{14}ON_4$  1715.

Verbindung  $C_7H_6O_2N_2S$  aus o-Diazo-  
benzoësäure und  $SH_2$  1827.

o-Sulfaminbenzoësäure-Methyläther  
 $C_8H_9O_4NS$  1281. 1284.

Benzoësäuresulfon  $C_{14}H_{10}O_6S$  1235.

Anilsaccharinphenyläther  $C_{19}H_{14}O_2N_2S$   
1282.

Pseudosaccharin-Methyläther  $C_8H_7O_2NS$   
1283.

Pseudosaccharin-Aethyläther  $C_9H_9O_2NS$   
1282.

Pseudosaccharinchlorid  $C_7H_6O_2NClS$   
1282.

Pseudosaccharinamid  $C_7H_6O_2N_2S$  1283.

Pseudosaccharinanilid  $C_{13}H_{10}O_2N_2S$   
1283.

p-Methoxy-o-sulfobenzoësäure  $C_8H_8O_6S$   
1908.

p-Methoxy-benzoësulfamid  $C_8H_7O_2NS$   
1908.

p-Methoxy-m-sulfonamidbenzoësäure  
 $C_9H_7O_4NS$  1907.

s-Disulfobenzoësäuredichlorid  
 $C_7H_4O_2Cl_2S_2$  1285.

s-Disulfobenzoësäuretrichlorid  
 $C_7H_3O_2Cl_3S_2$  1285.

s-Disulfobenzoësäuretriäthylamid  
 $C_7H_7O_2N_2S_2$  1285.

s-Disulfobenzoësäuretriäthylid  
 $C_{22}H_{21}O_2N_2S_2$  1285.

o-Cyanbenzolsulfosulfosäure  $C_7H_5O_2NS$   
1281.

o-Cyanbenzolsulfochlorid  $C_7H_4O_2NClS$   
1281.

o-Cyanbenzolsulfamid  $C_7H_5O_2N_2S$  1282.

o-Cyanbenzolsulfanilid  $C_{12}H_{10}O_2N_2S$   
1282. 1283.

Körper  $C_{16}H_{15}O_2N_2S$  aus o-Cyanbenzoë-  
säure und Schwefelammon 1272.

Säuren  $C_8H_7O_2$ .

Chloräthyl-o-toluylamid  $C_{10}H_{12}ONCl$   
1289.

Bromäthyl-o-toluylamid  $C_{10}H_{12}ONBr$   
1289. 1290.

$\beta$ -Chlorpropyl-o-toluylamid  $C_{11}H_{14}ONCl$   
1289.

$\beta$ -Brompropyl-o-toluylamid  $C_{11}H_{14}ONBr$   
1289. 1290.

o-Toluylacrylamid  $C_{10}H_{11}ON$  960.

o-Toluylsäureamidoäthylester  $C_{10}H_{13}O_2N$   
1289.

o-Toluylsäure- $\beta$ -amidopropylester  
 $C_{11}H_{15}O_2N$  1289.

a, m-Chlor-o-toluylsäure  $C_8H_7O_2Cl$  1296.

m-Chlor-o-toluylsäure  $C_8H_7O_2Cl$  1296.

p-Chlor-o-toluylsäure  $C_8H_7O_2Cl$  1291.  
1292. 1296.

p-Chlor-o-toluylsäureäthylester  
 $C_{10}H_{11}O_2Cl$  1292.

p-Chlor-o-toluylsäureamid  $C_8H_9ONCl$   
1292.

p-Chlor-o-acetoluid  $C_8H_9ONCl$  1291.

p-Chlor-o-tolunitril  $C_8H_7NCl$  1292.

a, o-p-Dichlor-o-toluylsäure  $C_8H_6O_2Cl_2$   
1293.

a, o-p-Dichlor-o-tolunitril  $C_8H_7NCl_2$   
1293.

m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure  $C_8H_6O_2NCl$   
1204.

a, o-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure  
 $C_8H_6O_2NCl$  1294.

a, o-Nitro-p-chlor-o-tolunitril  
 $C_8H_7O_2N_2Cl$  1294.

a, m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure  
 $C_8H_6O_2NCl$  1294. 1295.

- a, m-Nitro-p-chlor-o-tolunitril  
 $C_8H_5O_2N_2Cl$  1294.
- m-a, m-Dinitro-p-chlor-o-toluylsäure  
 $C_8H_5O_4N_2Cl$  1295.
- a, m-Nitro-p-anilido-o-toluylsäure  
 $C_{14}H_{12}O_4N_2$  1295.
- Körper  $C_{24}H_{22}O_3N_2$  aus m-Homoanthra-  
 nilsäure und Acetessigester 1778.
- p-Toluylsäuredihydrobromid  $C_8H_{10}O_2Br_2$   
 1637.
- p-Toluylacrylamid  $C_{10}H_{11}ON$  960.
- Chloräthyl-p-toluylamid  $C_{10}H_{12}ONCl$   
 1290.
- Bromäthyl-p-toluylamid  $C_{10}H_{12}ONBr$   
 1289. 1290.
- $\beta$ -Chlorpropyl-p-toluylamid  $C_{11}H_{14}ONCl$   
 1290.
- $\beta$ -Brompropyl-p-toluylamid  $C_{11}H_{14}ONBr$   
 1290.
- p-Toluylsäureamidoäthylester  
 $C_{10}H_{13}O_3N$  1290.
- p-Toluylsäure- $\beta$ -amidopropylester  
 $C_{11}H_{15}O_3N$  1290.
- Sulfo-p-tolenylamidinsäure  $C_8H_{10}O_3N_2$   
 1291.
- p-Toluylsulfo-p-tolenylamidinsäure-  
 anhydrid  $C_{16}H_{14}O_3N_2S$  1291.
- Chlorbrom-p-toluylsäure  $C_8H_5O_2ClBr$   
 1052.
- o-Jod-p-toluylsäure  $C_8H_7O_2J$  1298.
- m-Jod-p-toluylsäure  $C_8H_7O_2J$  1297.  
 1298.
- Jodidchlorid der m-Jod-p-toluylsäure  
 $C_8H_7O_2Cl_2J$  1297. 1298.
- Nitro-m-jod-p-toluylsäuren  $C_8H_5O_4NJ$   
 1297.
- o-Jodoso-p-toluylsäure  $C_8H_7O_3J$  1298.
- Nitro-jodoso-toluylsäure  $C_8H_5O_3NJ$  1297.
- Diamidotoluylsäure  $C_8H_{10}O_2N_2 + H_2O$   
 1793.
- Derivate der Säuren**  $C_8H_{10}O_2$ .
- Amidoäthylbenzoëssäure  $C_8H_{11}O_2N$  1828.
- o- $\omega$ -Benzoylamidoäthylbenzoëssäure  
 $C_{16}H_{15}O_3N$  1827. 1828.
- 1-Methylphtalimidin  $C_9H_9ON$  1837.
- m- $\alpha$ - $\beta$ -Dibromäthylbenzoëssäure  
 $C_8H_5O_2Br_2$  1139.
- Phenylidibrompropionylnitril  
 $C_8H_7NBr_2$  1301.
- Zimmtsäuredichloride  $C_8H_5O_2Cl_2$  1304.
- Zimmtsäuredibromide  $C_8H_5O_2Br_2$  1304.  
 1305.
- $\alpha$ -Benzoylamidophenylpropionsäure  
 $C_{16}H_{15}O_3N$  1309. 1353.
- Säuren**  $C_8H_8O_2$ .
- Allylcinnamid  $C_{12}H_{13}ON$  1261.
- Sulfocinnamid  $C_8H_7NS$  1301.
- Cinnamenylnitril  $C_8H_7N$  1301.
- Benzoylamidozimmtsäure  $C_{16}H_{15}O_3N$   
 1309. 1352. 1353.
- Benzoylamidozimmtsäureäthylester  
 $C_{18}H_{17}O_3N$  1309.
- Benzoylamidozimmtsäure-Aethyläther  
 $C_{18}H_{17}O_3N$  1353.
- Benzoylamidozimmtsäurelactimid  
 $C_{16}H_{11}O_3N$  1352.
- Phenylcyanacrylsäure**  $C_{10}H_7O_2N$   
 1300. 1301.
- Phenylcyanacrylsäuremethyläther  
 $C_{11}H_9O_2N$  1300.
- Phenylcyanacrylsäureäthyläther  
 $C_{13}H_{11}O_2N$  1300.
- Doppelverbindung aus Phenylcyanacryl-  
 säureamid und Phenylcyanacrylsäure-  
 ester  $C_{22}H_{19}O_3N_2$  1301.
- o-Nitrophenylcyanacrylsäure  $C_{10}H_6O_4N_2$   
 1303.
- m-Nitrophenylcyanacrylsäure  $C_{10}H_6O_4N_2$   
 1303.
- p-Nitrophenylcyanacrylsäure  $C_{10}H_6O_4N_2$   
 1303.
- p-Nitrophenylcyanacrylsäureäthyläther  
 $C_{12}H_{10}O_4N_2$  1303.
- m-Styrylcarbonsäure**  $C_8H_6O_2$  1139.
- Perchlor-o-vinylbenzoëssäure  
 $C_8H_2O_2Cl_7$  1457.
- Perchlor-o-vinylbenzoëssäuremethylester  
 $C_{10}H_2O_2Cl_7$  1458.
- Chlorbromcuminsäure**  $C_{10}H_{10}O_2ClBr$   
 1052.
- Säuren**  $C_{10}H_{10}O_2$ .
- o-Methylzimmtsäure  $C_{10}H_{10}O_2$  1302.  
 1303.
- o-Methylcinnamenylnitril  $C_{10}H_8N$  1302.
- o-Kresylcyanacrylsäure  $C_{11}H_8O_2N$  1302.
- o-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther  
 $C_{12}H_{11}O_2N$  1302.
- o-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther  
 $C_{14}H_{13}O_2N$  1302.
- m-Methylzimmtsäure  $C_{10}H_{10}O_2$  1302.
- m-Methylcinnamenylnitril  $C_{10}H_8N$  1302.
- m-Kresylcyanacrylsäure  $C_{11}H_8O_2N$   
 1301.
- m-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther  
 $C_{12}H_{11}O_2N$  1302.
- m-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther  
 $C_{14}H_{13}O_2N$  1302.
- p-Methylzimmtsäure  $C_{10}H_{10}O_2$  1302.
- p-Methylcinnamenylnitril  $C_{10}H_8N$  1302.
- p-Kresylcyanacrylsäure  $C_{11}H_8O_2N$  1302.
- p-Kresylcyanacrylsäure-Methyläther  
 $C_{12}H_{11}O_2N$  1302.
- p-Kresylcyanacrylsäure-Aethyläther  
 $C_{14}H_{13}O_2N$  1302.
- Säure**  $C_{10}H_{10}O_2$  aus Fenchocymol 1544.
- Säuren**  $C_{11}H_{14}O_2$ .



- o-Cymylcarbonsäure  $C_{11}H_{14}O_2$  1450. 1451.  
 Tetrabromphenylvaleriansäurenitril  $C_{11}H_8NBr_4$  1303.  
**Cinnamenylacrylsäure**  $C_{11}H_{10}O_2$  1303.  
 Cinnamenylacrylsäurenitril  $C_{11}H_8N$  1303.  
 Cinnamenylcyanacrylsäure  $C_{12}H_8O_2N$  1303.  
 Cinnamenylcyanacrylsäure-Methyläther  $C_{13}H_{11}O_2N$  1303.  
 Cinnamenylcyanacrylsäure-Aethyläther  $C_{14}H_{13}O_2N$  1303.  
 o-Cymylessigsäure  $C_{12}H_{16}O_2$  1451.  
 o-Cymylacetamid  $C_{12}H_{17}ON$  1451.  
 Diphenylessigsäure  $C_{14}H_{12}O_2$  1299.  
 Diphenylessigsäurechlorid  $C_{14}H_{11}OCl$  1299.  
 Diphenylessigsäureamid  $C_{14}H_{13}ON$  1299.  
 Diphenylacetanilid  $C_{16}H_{17}ON$  1299.  
 Diphenylacetophenylhydrazid  $C_{20}H_{19}ON_2$  1299.  
 Diphenylessigsäurenitril  $C_{14}H_{11}N$  1299.  
 **$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenylhydrozimmtsäure**  $C_{15}H_{13}O_2Br$  1308.  
 **$\alpha$ -Phenylzimmtsäure**  $C_{15}H_{13}O_2$  1307.  
 **$\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methyläther**  $C_{16}H_{15}O_2$  1308.  
 **$\alpha$ -Phenylzimmtsäure-Methylätherdibromür**  $C_{16}H_{13}O_2Br_2$  1308.  
 **$\beta$ -Brom- $\alpha$ -phenylzimmtsäure-Methyläther**  $C_{16}H_{13}O_2Br$  1308.  
**Säuren**  $C_{16}H_{15}O_2$ .  
 Aethyldiphenylessigsäure  $C_{16}H_{15}O_2$  1299.  
 Aethyldiphenylacetonitril  $C_{16}H_{15}N$  1299.  
 **$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -p-tolylpropionsäure**  $C_{16}H_{15}O_2$  1306.  
 **$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -p-tolylpropionsäuremethyläther**  $C_{17}H_{17}O_2$  1306.  
**Phenylxylylpropionsäure**  $C_{17}H_{15}O_2$  1307.  
**Abietinsäure**  $C_{19}H_{29}O_2$  1311. 1312.  
**Triphenylmethan-p-carbonsäure**  $C_{20}H_{15}O_2$  1146.  
 Triphenylacetonitril  $C_{20}H_{15}N$  1243. 1244. 1245.  
 Triphenylmethancyanid  $C_{20}H_{15}N$  1146.
- B. Mehrbasische Säuren.  
**Derivate der Säuren**  $C_8H_5O_4$ .  
 Allylphtalimid  $C_{11}H_9O_2N$  1261.  
 Allylphtalimiddibromid  $C_{11}H_7O_2NBr_2$  1261.  
 Methylenphtalaminsäure  $C_8H_7O_2N$  814.  
 Acetonylphtalimid  $C_{11}H_9O_2N$  953.
- Phtalocyanessigäther  $C_{18}H_9O_4N$  1402. 1403.  
 Di-( $\gamma$ -phtalimidopropyl)-malonsäure-äthylester  $C_{22}H_{25}O_6N_2$  1824.  
 Tetrachlorphtalsäure  $C_6H_2O_4Cl_4$  1457.  
 **$\alpha$ -Bromphtalsäure**  $C_8H_5O_4Br$  1037.  
 **$\alpha$ -Bromphtalsäureanhydrid**  $C_8H_3O_4Br$  1037.  
 Chlorbromterephthalsäure  $C_8H_4O_4ClBr$  1052.  
 Chlorbromterephthalsäure-Diäthyläther  $C_{12}H_{14}O_4ClBr$  1052.  
 Jodterephthalsäure  $C_8H_5O_4J$  1354.  
 Jodterephthalsäuremonomethylester  $C_9H_7O_4J$  1354.  
 Jodterephthalsäuredimethylester  $C_{10}H_9O_4J$  1354.  
 Terephthalsäurejodidchlorid  $C_8H_3O_4Cl_2J$  1354.  
 Jodosoterephthalsäure  $C_8H_5O_4J$  1354. 1355.  
 Jodosoterephthalsäuremonomethylester  $C_9H_7O_4J$  1355.  
 o-Dinitroterephthalsäure  $C_8H_4O_4N_2$  1355.  
 m-Dinitroterephthalsäure  $C_8H_4O_4N_2$  1356.  
 m-Dinitroterephthalsäurediäthyläther  $C_{12}H_{14}O_6N_2$  1356.  
 p-Dinitroterephthalsäure  $C_8H_4O_4N_2$  1356.  
 p-Dinitroterephthalsäurediäthyläther  $C_{12}H_{14}O_6N_2$  1356.  
**1, 2, 6-Toluoldicarbonsäure**  $C_8H_6O_4$  1360.  
**m-Phenylendiessigsäure**  $C_{16}H_{13}O_4$  1358.  
 m-Phenylendiessigsäuredimethyläther  $C_{18}H_{19}O_4$  1358.  
 m-Phenylendiessigsäurenitril  $C_{16}H_{11}N_2$  1357.  
**o-Carbonhydrozimmtsäure**  $C_{18}H_{15}O_4$  1040.  
**Säuren**  $C_{11}H_9O_4$ .  
 Phenylitaconsäure  $C_{11}H_9O_4$  695.  
 Phenylitaconsäureanhydrid  $C_{11}H_7O_3$  695. 696.  
 Phenylcitraconsäure  $C_{11}H_9O_4$  696.  
 Phenylcitraconsäureanhydrid  $C_{11}H_7O_3$  696.  
 Ionendicarbonsäure  $C_{12}H_{14}O_4$  1442.  
**Benzylglutaconsäureäthylester**  $C_{16}H_{21}O_4$  1758.  
**Dihydrodiphtalylidiimid**  $C_{16}H_{13}O_2N_2$  1941.  
**Derivate der Diphenylmaleinsäure.**  
 Körper  $C_{20}H_{13}O_4$  aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und Piperidin 1361. 1362.

Körper  $C_{26}H_{20}O_2N_2$  aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und Chinaldin 1362.

Methyldiphenylmaleinimid  $C_{17}H_{14}O_2N$  1361.

Aethyldiphenylmaleinimid  $C_{19}H_{16}O_2N$  1361.

Diphenylmalein-p-bromanil  $C_{22}H_{14}O_2NBr$  1361.

p-Tolyldiphenylmaleinimid  $C_{23}H_{17}O_2N$  1361.

m-Xyldiphenylmaleid  $C_{24}H_{18}O_2$  1362.

m-Nitroxylaldiphenylmaleid  $C_{24}H_{17}O_4N$  1362.

m-Xyldiphenylmaleinimidin  $C_{24}H_{18}ON$  1362.

Aethylen-di-diphenylmaleinimid  $C_{24}H_{24}O_2N_2$  1361.

m-Phenylen-di-diphenylmaleinimid  $C_{28}H_{24}O_2N_2$  1361.

$\beta$ -Naphtyldiphenylmaleinimid  $C_{26}H_{17}O_2N$  1361.

Phenylcarboxytolylpropionsäure  $C_{17}H_{16}O_4$  1307.

**Derivate der Truxillsäuren.**

$\beta$ -Truxillsäure-Aethyläther  $C_{22}H_{24}O_4$  1364.

$\beta$ -Truxillanilsäure  $C_{24}H_{21}O_3N$  1363.

$\beta$ -Truxillsäureanil  $C_{24}H_{19}O_3N$  1363.

$\beta$ -Truxillsäurephenylhydrazid  $C_{24}H_{20}O_3N_2$  1364.

$\beta$ -Truxylfluorescein(hydrat)  $C_{30}H_{24}O_6$  1363.

$\gamma$ -Truxillanilsäure  $C_{24}H_{21}O_3N$  1364.

$\gamma$ -Truxillsäureanilid  $C_{26}H_{20}O_3N_2$  1364.

Ioniregentricarbonsäure  $C_{15}H_{12}O_6$  1441. 1442.

Ioniregentricarbonsäuretrimethylester  $C_{15}H_{18}O_6$  1441.

Ioniregentricarbonsäureanhydrid  $C_{12}H_{10}O_5$  1441.

Ioniregentricarbonimidsäure  $C_{12}H_{11}O_4N$  1441.

Phenyldicarboxyphenylpropionsäure  $C_{17}H_{14}O_6$  1307.

Diphenyltetracarbonsäure (Diphtalsäure)  $C_{16}H_{10}O_8$  1400.

### C. Oxyssäuren.

**Derivate der Oxybenzoesäuren.**

Salicylid  $C_{22}H_{12}O_8$  1321. 1323. 1324.

Salicyldichloroform  $C_{26}H_{10}O_8Cl_6$  1321. 1324.

Polysalicylid  $(C_7H_4O_2)_x$  1321. 1322. 1324.

Acetylsalicylsäureester  $C_{11}H_{12}O_4$  1315.

Acetolsalicylsäureester  $C_{10}H_{10}O_4$  1319.

Benzoylsalicylsäureester  $C_{16}H_{14}O_4$  1315.

Salicylmethyläthersäure  $C_9H_8O_4$  1315.

Salicylmethyläthersäureäthylester  $C_{10}H_{12}O_4$  1315.

Aethylsalicylsäure  $C_9H_{10}O_4$  1315.

Aethylsalicylsäureester  $C_{11}H_{14}O_4$  1315.

o-Kresalol  $C_{14}H_{12}O_3$  1329.

m-Kresalol  $C_{14}H_{12}O_3$  1329.

p-Kresalol  $C_{14}H_{12}O_3$  1329.

Salicylsäure-Isobutylphenyläther  $C_{17}H_{18}O_4$  1320.

Salicylsäure-Isoamylphenyläther  $C_{18}H_{20}O_4$  1320.

Salicylsäure-Benzylphenyläther  $C_{20}H_{16}O_4$  1320.

Acetylsalicylsäure-Phenyläther  $C_{15}H_{12}O_4$  1318. 1319.

Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure-Phenyläther  $C_{20}H_{15}O_4N$  1317. 1319.

Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure- $\alpha$ -Naphthyläther  $C_{24}H_{17}O_4N$  1317. 1319.

Acetylsalicylsäure- $\alpha$ -Naphthyläther  $C_{16}H_{14}O_4$  1318. 1319.

Phenylcarbaminsaurer Salicylsäure- $\beta$ -Naphthyläther  $C_{24}H_{17}O_4N$  1317. 1319.

Acetylsalicylsäure- $\beta$ -Naphthyläther  $C_{16}H_{14}O_4$  1318. 1319.

Acetylsalicylsäure- $\beta$ -Naphthyläther  $C_{16}H_{14}O_4$  1318. 1319.

Benzylsalicylamid  $C_{14}H_{15}O_4N$  1426.

Acetylbenzylsalicylamid  $C_{16}H_{15}O_4N$  1426.

Benzoylsalicylsäureanilid  $C_{18}H_{10}O_4NBr$  1325.

m-m-Dibromsalicylsäure  $C_7H_4O_3Br_2$  1316.

Dibromsalicylsäureester  $C_9H_6O_3Br_2$  1315.

m-m-Dibromsalicylsäure-Phenyläther  $C_{15}H_8O_3Br_2$  1316. 1318.

m-m-Dibromsalicylsäure- $\alpha$ -Naphthyläther  $C_{17}H_{10}O_3Br_2$  1316. 1318.

m-m-Dibromsalicylsäure- $\beta$ -Naphthyläther  $C_{17}H_{10}O_3Br_2$  1317. 1318.

Nitrosalicylsäurenitril  $C_7H_4O_3N_2$  1717. 1721.

Acetylnitrosalicylsäurenitril  $C_9H_6O_4N_2$  1721.

Nitrosalicylamidoxim  $C_7H_7O_4N_2$  1721.

Asym. m-Nitrosalicylsäure- $\alpha$ -Naphthyläther  $C_{17}H_{11}O_3N$  1317. 1319.

Asym. m-Nitrosalicylsäure- $\beta$ -Naphthyläther  $C_{17}H_{11}O_3N$  1317. 1319.

Dinitrosalicylsäure  $C_7H_4O_7N_2$  1317.

Dinitrosalicylsäurenitril  $C_7H_5O_2N_3$  1717.  
1721.

Dinitrosalicylamidoxim  $C_7H_5O_2N_4$  1721.

Dinitrosalicylsäure- $\alpha$ -Naphthyläther  
 $C_{17}H_{10}O_7N_2$  1317. 1319.

Dinitrosalicylsäure- $\beta$ -Naphthyläther  
 $C_{17}H_{10}O_7N_2$  1317. 1319.

Dinitrobromsalicylsäure- $\beta$ -Naphthyl-  
ätherphenylamin  $C_{22}H_{14}O_7N_2Br$   
1318. 1319.

Dinitrodibromsalicylsäure  $C_7H_5O_7N_2Br_2$   
1318.

Dinitrodibromsalicylsäure- $\beta$ -Naphthyl-  
äther  $C_{17}H_5O_7N_2Br_2$  1318. 1319.

Acetylamidomethylsalicylsäure  
 $C_{10}H_{11}O_5N$  1324.

Dimethylamidosalicylsäure  $C_9H_{11}O_5N$   
1279.

Acetylamidoäthylsalicylsäure  $C_{11}H_{13}O_5N$   
1324.

Anilidosalicylsäure  $C_{12}H_{11}O_3N$  1325.

Nitramidanilidosalicylsäure  $C_{12}H_{11}O_3N_2$   
1326.

Dinitranilidosalicylsäure  $C_{12}H_9O_7N_2$   
1325.

Diamidoanilidosalicylsäure  $C_{12}H_{11}O_3N_2$   
1326.

Sulfooxybenzoesäure  $C_7H_5O_6S + H_2O$   
1286.

Thiosalicylsäure  $C_{14}H_{10}O_4S_2$  1327.

Bromisodithiosalicylsäure  $C_{14}H_9O_4Br_2S_2$   
1327.

Dichlorisodithiosalicylsäure  $C_{14}H_9O_4Cl_2S_2$   
1326. 1327.

p-Brom-m-oxybenzoesäure  $C_7H_5O_3Br$   
1327.

p-Aethoxy-m-sulfonamidbenzoesäure  
 $C_9H_{11}O_5NS$  1907.

Methansulfonsäure-p-carboxylphenyl-  
ester  $C_8H_7O_5S$  1197.

Chlor-p-oxybenzoesäure  $C_7H_5O_3Cl$  1328.

Dichlor-p-oxybenzoesäure  $C_7H_4O_3Cl_2$   
1328.

Derivate der Gallussäure.

Gallussäuremethyläther  $C_8H_9O_3$ . Salze  
1396.

Triacetyl-gallacetamid  $C_{15}H_{15}O_8N$  1391.

Bromgallussäure  $C_7H_5O_3Br + 3H_2O$   
1395.

Triacetylbromgallussäure  $C_{12}H_{11}O_8Br$   
1396.

Dibromgallussäuremethyläther  
 $C_8H_7O_3Br_2$ . Salze 1396.

Triacetyldibromgallussäure  $C_{12}H_{10}O_8Br_2$   
1396. 1397.

Triacetyldibromgallussäuremethyläther  
 $C_{14}H_{12}O_8Br_2$  1396.

Tribenzoyldibromgallussäure  
 $C_{22}H_{16}O_8Br_2$  1397.

Derivate der Kresotinsäuren.

o-Homosalicylid  $C_{22}H_{14}O_2$  1322. 1323.  
1330.

o-Homosalicylinchloroform  $C_{24}H_{22}O_2Cl_2$   
1322. 1330.

o-Kresotinsäure-p-acetylamidophenyl-  
ester  $C_{16}H_{13}O_4N$  1329.

m-Homopolysalicylid  $(C_8H_6O_2)_x$  1322.

m-Kresotinsäure-p-acetylamidophenyl-  
ester  $C_{16}H_{13}O_4N$  1329.

p-Homosalicylid  $C_{22}H_{14}O_2$  1323.

p-Kresotinsäure-p-acetylamidophenyl-  
ester  $C_{16}H_{13}O_4N$  1329.

Derivate der Oxysimmsäuren.

$\beta$ -Methyltrioxycumarin  $C_{10}H_8O_3$  1228.  
1407.

B-2, 3, 4-Triox-4-Methylisocumarin  
 $C_{10}H_8O_3$  1831.

$\beta$ -Methylidioxymethyloxycumarin  
 $C_{12}H_{10}O_3$  1228. 1406.

$\beta$ -Methyltrioxymethylcumarin  $C_{12}H_{14}O_3$   
1228. 1229. 1407.

Körper  $C_{10}H_{10}O_3$  aus  $\beta$ -Methyltriox-  
methylcumarin und HJ 1228. 1229.  
1407.

$\beta$ -Methyltetraoxymethylsimmsäuren  
 $C_{14}H_{10}O_4$  1229. 1408.

$\beta$ -Methyltetraoxymethylsimmsäure-  
methylester  $C_{15}H_{10}O_4$  1229. 1407.

m-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarin  $C_{15}H_{10}O_4$   
1398. 1399.

Diacetyl-m-Dioxy- $\beta$ -Phenylcumarin  
 $C_{19}H_{14}O_6$  1399.

$\beta$ -Phenylidaphnetin  $C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$  1398.

Diacetyl- $\beta$ -Phenylidaphnetin  $C_{15}H_{14}O_4$   
1398.

Nitrobergapten  $C_{12}H_7O_4N$  1405. 1406.

Dioxyphthalsäure  $C_8H_6O_4$  1408.

Oxy-m-xylolecarbonsäure  $C_9H_{10}O_3$   
812.

Oxy-m-xylolecarbonsäuremethylester  
 $C_{10}H_{12}O_3$  812.

Oxy-m-xylolecarbonsäuredimethylester  
 $C_{11}H_{14}O_3$  812.

Oxy-m-xylolecarbonsäureisomethylester  
 $C_{10}H_{12}O_3$  812.

Oxy-m-xylolecarbonsäureäthylester  
 $C_{11}H_{14}O_3$  812.

Oxy-m-xylolecarbonsäureisoäthylester  
 $C_{11}H_{14}O_3$  812.

Oxy-m-xylolecarbonsäurediäthylester  
 $C_{12}H_{16}O_3$  812.

Oxy-m-xylolecarbonsäuredibromid  
 $C_9H_{10}O_3Br_2$  812.

Dinitrosäure  $C_9H_7(NO_2)_2O_2$  aus Oxy-  
m-xylolecarbonsäure 812.

- Aethylresorecylsäure**  $C_8H_{10}O_4$  1449.  
**Oxymethylterephthalsäureisomethylester**  $C_{10}H_{10}O_5$  812.  
 **$\alpha$ -Oxyuvitinsäure**  $C_9H_8O_5$  1399.  
**m-Oxyuvitinsäuremonoäthyläther**  $C_{11}H_{12}O_5$  1400.  
**m-Oxyuvitinsäurediäthyläther**  $C_{13}H_{16}O_5$  1399. 1400.  
**Hydrastsäure**  $C_9H_8O_6$  1408.  
**Hydrastlacton**  $C_{10}H_8O_5$  1408.  
**Acetylhydrastlacton**  $C_{12}H_{10}O_6$  1408.  
**Benzoylhydrastlacton**  $C_{17}H_{12}O_6$  1408.  
**Veratrumsäure-Methyläther**  $C_{10}H_{12}O_4$  1350.  
**Oxypropylbenzoëssäure**  $C_{10}H_{12}O_5$  1544.  
**Dihydroisocumarincarbonsäure**  $C_{10}H_8O_4$  1040.  
 **$\alpha$ -Phenylenessigglycolsäurelacton**  $C_{10}H_8O_4$  1026.  
**Iridinsäure**  $C_{10}H_{12}O_5$  1574.  
**Aethoxybenzylmalonsäureester**  $C_{15}H_{20}O_5$  759.  
**Phenyl oxyvitamalsäure**  $C_{11}H_{12}O_6$  1404.  
**Dimethylphtalidecarbonsäure**  $C_{11}H_{10}O_4$  1369. 1370.  
**Ionegenalid**  $C_{15}H_{14}O_5$  1442.  
**Isoeugenolglycolsäure**  $C_{12}H_{14}O_4$  1310.  
**Isoeugenolglycolsäure-Methyläther**  $C_{13}H_{16}O_4$  1310.  
**Isoeugenolglycolsäureamid**  $C_{15}H_{15}O_5N$  1310.  
**Nitroisoeugenolglycolsäure**  $C_{12}H_{12}O_6N$  1310.  
**Phenylparaconsäureester**  $C_{13}H_{14}O_5$  1404.  
**Tetraoxydibenzylidicarbonsäure**  $C_{18}H_{14}O_8$  1401. 1402.  
**Eugenolsimmtsäure**  $C_{10}H_{10}O_4$  1310. 1311.  
**Triphenylcarbinol-p-carbonsäure**  $C_{20}H_{10}O_3$  1146.  
**Tetramethoxyldiphtalyldibromid**  $C_{20}H_{10}O_8Br_2$  1402.  
**Tetramethoxyldiphtalylimid**  $C_{20}H_{17}O_7N$  1402.  
**Tetramethoxyldihydrodiphtaldiimid**  $C_{20}H_{20}O_6N_2$  1940.  
**Tetramethoxyldihydrodiphtalylactonsäure**  $C_{20}H_{20}O_8$  1401.  
**Tetramethoxyldiphtallactonsäure**  $C_{20}H_{18}O_8$  1401.  
**Fluoresceine.**  
**Citraconfluorescein**  $C_{17}H_{12}O_5$ . Salze 1375.  
**Citraconfluoresceindimethyläther**  $C_{19}H_{16}O_5$  1376.  
**Citraconfluoresceindiäthyläther**  $C_{21}H_{20}O_5$  1376.  
**Diacetylcitraconfluorescein**  $C_{21}H_{16}O_7$  1376.  
**Dibenzoylcitraconfluorescein**  $C_{21}H_{20}O_7$  1376.  
**Tetrabromcitraconfluorescein**  $C_{17}H_2O_5Br_4$  1376.  
**Dinitrocitraconfluorescein**  $C_{17}H_{10}O_5N_2$  1376.  
**Fluoresceinanilid**  $C_{26}H_{17}O_4N$  1381.  
**Fluoresceinaniliddimethyläther**  $C_{28}H_{21}O_4N$  1381.  
**Fluorescein-Diphenylbicarbat**  $C_{34}H_{22}O_7N_2$  1377.  
**Phtaleine.**  
**Dibenzylphenolphtalein**  $C_{24}H_{20}O_4$  1377.  
**Phenolphtaleinoxim**  $C_{20}H_{15}O_4N$  1378. 1379. 1380.  
**Verbindung**  $C_{20}H_{17}O_5N$  aus Phenolphtaleinoxim 1379.  
**Tetrabromphenolphtaleinoxim**  $C_{20}H_{11}O_4NBr_4$  1380.  
**Phenolphtalein-Diphenylbicarbat**  $C_{34}H_{24}O_6N_2$  1377.  
**Phenolphtaleinanilid**  $C_{26}H_{19}O_3N$  1381. 1382.  
**Phenolphtaleinaniliddimethyläther**  $C_{28}H_{23}O_3N$  1382.  
**Dinitrophenolphtalein**  $C_{20}H_{12}O_5N_2$  1882.  
**Tetranitrophenolphtalein**  $C_{20}H_{10}O_{12}N_4$  1882. 1883.  
 **$\alpha$ -Kresolphtaleinoxim**  $C_{22}H_{15}O_4N$  1381.  
**Orcinphaleinaniliddimethyläther**  $C_{30}H_{25}O_4N$  1382.  
**Resorcinbenzein**  $C_{28}H_{20}O_3 + H_2O$  1386.  
**Dibromresorcinbenzein**  $C_{18}H_{12}O_4Br_2$  1387.  
**Tetrabromresorcinbenzein**  $C_{18}H_{10}O_4Br_4$  1387.  
**Pentabromresorcinbenzein**  $C_{18}H_8O_4Br_5$  1387.  
**Dinitroresorcinbenzein**  $C_{18}H_{12}O_5N_2$  1387.  
**Resorcinphenylacetein**  $C_{28}H_{18}O_4$  1387.  
**Resorcinphenylaceteindiacetat**  $C_{34}H_{26}O_6$  1387.  
**Tetrabromresorcinphenylacetein**  $C_{28}H_{12}O_4Br_4$  1387.  
**Pentabromresorcinphenylacetein**  $C_{28}H_{11}O_4Br_5$  1388.  
**Tetranitroresorcinphenylacetein**  $C_{28}H_{12}O_{12}N_4$  1388.  
**Resorcincinnamylein**  $C_{21}H_{18}O_5$  1388.

**Hexabromresorcinnamylein**  
 $C_{11}H_{12}O_4Br_6$  1388.

D. Ketonsäuren.

**Derivate der Benzoylameisensäure.**

**Benzoylameisensäureanilidoxim**  
 $C_{14}H_{15}O_3N_2$  1483.

**Acetylbenzoylameisensäureanilidoxim**  
 $C_{16}H_{14}O_3N_2$  1483.

**Derivate der Phenylglyoxylsäure.**

**o-Nitrophenylglyoxylsäureoxim**  
 $C_8H_6O_3N_2$  1716.

**Nitroso-o-Methylamidophenylglyoxylsäure**  
 $C_8H_8O_4N_2$  1697.

**o-Oxyphenylglyoxylsäurephenylhydrazon**  
 $C_{14}H_{12}O_3N_2$  1026.

**Derivate der Acetophenoncarbon-säure.**

**Jodäthylat des Acetophenoncarbon-säurehydrazons**  
 $C_{11}H_{13}O_2N_2J$  1838.

**Hexachloracetophenoncarbon-säure**  
 $C_6H_2O_2Cl_6$  1457.

**Heptachloracetophenoncarbon-säure**  
 $C_6H_2O_2Cl_7$  1457.

**Cyanacetophenon-o-carbonsäure**  
 $C_{10}H_7O_3N$  1403.

**o-Carboxyphenylglyoxylsäure**  
 $C_8H_6O_3$  1343.

**Propionylbenzoësäureoximanhydrid**  
 $C_{10}H_8O_4N$  1336.

**$\beta$ -Benzoylaerylsäure**  
 $C_{10}H_8O_3$  823.

**Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure**  
 $C_{11}H_{10}O_4$  Salze 823.

**Aethylresorcyglyoxylsäure**  
 $C_{10}H_{10}O_3$  1449.

**Phenylglyoxyldicarbon-säure**  
 $C_{10}H_6O_7$  1359. 1360.

**1, 3, 2, 6-Nitrophenylglyoxyldicarbon-säure**  
 $C_{10}H_5O_9N$  1360.

**Benzoylcyanessigester-o-carbon-säure**  
 $C_{13}H_{11}O_5N$  1403.

**Benzoylcyanessigester-o-carbonsäure-methylester**  
 $C_{14}H_{13}O_5N$  1403.

**Benzoylcyanessigester-o-carbonsäure-äthylester**  
 $C_{15}H_{15}O_5N$  1403.

**Benzoylcyanessigester-o-carbonsäure-propylester**  
 $C_{16}H_{17}O_5N$  1403.

**Benzoylcyanessigester-o-carbonsäure-benzylester**  
 $C_{20}H_{17}O_5N$  1403.

**Ketophenylparaconsäureester**  
 $C_{10}H_{12}O_3$  1404.

**Butyrylbenzoësäureoximanhydrid**  
 $C_{11}H_{11}O_4N$  1336.

**Isobutyrylbenzoësäureoximanhydrid**  
 $C_{11}H_{11}O_4N$  1336.

**Aethylbenzoylessigsäureoxim**  
 $C_{11}H_{13}O_3N$  1335.

**Mekonindimethylketon**  
 $C_{12}H_{14}O$  1404. 1405.

**Mekonindimethylketonhydrazon**  
 $C_{10}H_{22}O_4N_2$  1404.

**Brommekonindimethylketon**  
 $C_{13}H_{13}O_3Br$  1405.

**Dimekonindimethylketon**  
 $C_{22}H_{22}O_2$  1405.

**Iongenogonsäure**  
 $C_{13}H_{14}O_2$  1442.

**Iregenondicarbon-säure**  
 $C_{13}H_{11}O_3$  1441.

**Ionegenontricarbonsäure**  
 $C_{13}H_{12}O_7$  1442.

**Iregenontricarbonsäure**  
 $C_{13}H_{12}O_7$  1441.

**p-Benzoylbenzoësäure**  
 $C_{14}H_{10}O_3$  1306.

**o-Benzoylbenzoësäureoxim**  
 $C_{14}H_{11}O_4N$  1337.

**o-Benzoylbenzoësäureanhydrid**  
 $C_{14}H_8O_3N$  1336. 1337.

**Dibrom-p-oxy-benzoylbenzoësäure**  
 $C_{14}H_8O_4Br_2$  1381.

**p-Oxybenzoylbenzoësäure**  
 $C_{14}H_{10}O_4$  1380.

**Methyl-p-oxybenzoylbenzoësäure**  
 $C_{15}H_{12}O_4$  1380.

**Diphenacylessigsäure**  
 $C_{18}H_{16}O_4$  Salze. Aethylester 825.

**Hydrastonsäure**  
 $C_{20}H_{16}O_7$  1408 1409.

**Dibromhydrastonsäure**  
 $C_{20}H_{16}O_7Br_2$  1408.

**Derivate der Amarsäure.**

**Amarsäureamid**  
 $C_{22}H_{22}O_2N$  1494.

**Körper**  
 $C_{21}H_{18}O_2$  aus Amarsäureanhydrid und Mineralsäuren 1494.

**Säure**  
 $C_{22}H_{24}O_4$  aus Amarsäureanhydrid und  $NH_3$  1494.

**Amid**  
 $C_{22}H_{23}O_3N$  der Säure  $C_{22}H_{24}O_4$  aus Amarsäureanhydrid 1494.

**Pyroamarsäure**  
 $C_{16}H_{16}O_2$  1495.

**$\alpha$ -Dehydroamarsäure**  
 $C_{23}H_{20}O_3$  1494.

**$\beta$ -Dehydroamarsäure**  
 $C_{23}H_{20}O_3$  1494.

**$\beta$ -Dehydroamarsäureamid**  
 $C_{23}H_{21}O_4N$  1495.

**$\beta$ -Dehydroamarsäureanhydrid**  
 $C_{22}H_{18}O_4$  1495.

**Dimethylamarsäure**  
 $C_{25}H_{26}O_4$  1493.

**Acetessigester-Benzalbenzoylbrenztraubensäureester**  
 $C_{22}H_{18}O_7$  1473.

**Desoxybensoin-Benzalacetessigester**  
 $C_{27}H_{22}O_4$  1473.

**Desoxybensoin-Benzalbenzoylbrenztraubensäureester**  
 $C_{23}H_{20}O_5$  1473. 1474.

**$\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ -Triphenyl- $\gamma$ -benzoylbuttersäurenitril**  
 $C_{29}H_{22}ON$  1467.

Dichlorohinondicarbonsäureester  
 $C_{20}H_{22}O_{10}Cl_2$  1505.

#### Aldehydsäuren.

Jodmethylen des Phtalaldehydsäure-  
 hydrazons  $C_8H_{11}O_2N_2J$  1838.

Diphtalaldehydhydrazonsäure

$C_{16}H_{12}O_4N_2$  1940.

Opiansäureäthyläther  $C_{12}H_{14}O_3$  1399.

Diopianhydrazonsäureanhydrid

$C_{20}H_{18}O_7N_2$  1939.

Benzaldehyddicarbonsäure  $C_8H_6O_3$   
 1360.

Benzaldehyddicarbonsäuredilacton  
 $C_8H_6O_4$  1360.

Aldehydguajacolcarbonäure  $C_8H_8O_3$   
 1350.

### 16. Naphtalingruppe.

#### A. Kohlenwasserstoffe.

Octahydrodimethylnaphtalin  $C_{12}H_{20}$   
 1224.

Iren  $C_{12}H_{18}$  1441. 1442. 1443.

Ionen  $C_{12}H_{18}$  1442. 1443.

$\alpha$ -Phenylnaphtalin  $C_{16}H_{12}$  1041. 1042.

$\beta$ -Phenylnaphtalin  $C_{16}H_{12}$  1041.

$\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtyläthan  $C_{22}H_{18}$  1076.

$\alpha$ -Dinaphtostilben  $C_{22}H_{16}$  1076.

#### B. Halogenderivate.

Di- $\alpha$ -naphtyltrichloräthan  $C_{22}H_{15}Cl_3$   
 1075.

Perinitrobrömnaphtalin  $C_{10}H_6O_2NBr$   
 1073.

Peridibromnaphtalin  $C_{10}H_6Br_2$  1073.

Dihydronaphtalin-o-dibromid  $C_{10}H_{10}Br_2$   
 1037.

$\alpha$ -Dinaphtostilbenbromid  $C_{22}H_{16}Br_2$   
 1076.

Dibromdinaphtyläthan  $C_{22}H_{16}Br_2$  1076.

#### C. Schwefelderivate.

Thiodinaphtyloxyd  $C_{20}H_{14}OS$  1204.

$\alpha$ -Naphtyldisulfoxyd  $C_{20}H_{14}O_2S_2$  1092.

$\beta$ -Naphtyldisulfoxyd  $C_{20}H_{14}O_2S_2$  1092.

#### Sulfone.

$\alpha$ -Naphtylsulfonbromid  $C_{10}H_7O_2BrS$   
 1092.

$\alpha$ -Naphtylsulfonjodid  $C_{10}H_7O_2JS$  1092.

$\beta$ -Naphtylsulfonbromid  $C_{10}H_7O_2BrS$   
 1092.

$\beta$ -Naphtylsulfonjodid  $C_{10}H_7O_2JS$  1092.

$\alpha$ -Naphtylmethylsulfon  $C_{11}H_{10}O_2S$  1092.

$\beta$ -Naphtylmethylsulfon  $C_{11}H_{10}O_2S$  1092.

$\alpha$ -Naphtyläthylsulfon  $C_{12}H_{12}O_2S$  1093.

$\beta$ -Naphtyläthylsulfon  $C_{12}H_{12}O_2S$  1093.

#### Sulfsäuren.

$\alpha$ -Naphtalinsulfsäure  $C_{10}H_8O_4S$  1092.

$\alpha$ -Naphtalinsulfsäuremethylester  
 $C_{11}H_{10}O_4S$  1087.

$\beta$ -Naphtalinsulfsäure  $C_{10}H_8O_4S$  1092.

$\beta$ -Naphtalinsulfsäuremethylester  
 $C_{11}H_{10}O_4S$  1087.

#### Sulfsäuren.

$\alpha$ -Naphtalinsulfsäuremethylester  
 $C_{11}H_{10}O_4S$  1087.

$\beta$ -Naphtalinsulfsäuremethylester  
 $C_{11}H_{10}O_4S$  1087.

$\beta$ -Naphtalinsulfsäureäthylester  
 $C_{12}H_{12}O_4S$  1087.

1, 4-Dibromnaphtalinsulfsäure  
 $C_{10}H_6O_4Br_2S$  1092.

1, 4-Dibromnaphtalinsulfsäureäthyl-  
 ester  $C_{12}H_{10}O_4Br_2S$  1092.

1, 4-Dibromnaphtalinsulfochlorid  
 $C_{10}H_6O_4ClBr_2S$  1092.

$\beta$ -Nitronaphtalindisulfsäure  $C_{10}H_7O_4NS_2$   
 1205.

#### D. Amidoderivate.

#### Derivate des $\alpha$ -Naphtylamins.

Thionyl- $\alpha$ -naphtylamin  $C_{10}H_7ONS$  1104.

o-Phosphorsäure- $\alpha$ -naphtalid

$C_{20}H_{24}ON_2P$  1126.

Di- $\alpha$ -Naphtylamido-Orthophosphorsäure

$C_{20}H_{17}O_2N_4P$  1127.

$\alpha$ -Valeronaphtalid  $C_{15}H_{17}ON$  1143.

o-Nitrobenzal- $\alpha$ -Naphtylamin

$C_{17}H_{12}O_2N_2$  1415.

p-Nitrobenzal- $\alpha$ -Naphtylamin

$C_{17}H_{12}O_2N_2$  1415.

Brom- $\alpha$ -naphtylamin  $C_{10}H_7NBr$  1953.

Peribromnaphtylamin  $C_{10}H_5NBr$  1073.

Thionitro- $\alpha$ ,  $\alpha$ -naphtylamin

$C_{10}H_8O_2N_2S$  1105.

Benzylidennitronaphtylamin  $C_{17}H_{12}O_2N_2$   
 1073.

Dinitro- $\alpha$ -valeronaphtalid  $C_{15}H_{15}O_3N_2$   
 1144.

$\alpha$ -Naphtylamindisulfsäure  $C_{10}H_8O_6NS_2$   
 1143.

$\alpha_1$ -Phenylnaphtylamin- $\alpha_1$ -sulfsäure  
 $C_{16}H_{13}O_3NS$  1145.

o-Amidobenzyl- $\alpha$ -naphtylamin  $C_{17}H_{14}N_2$   
 1850.

Benzyliden-o-amidobenzyl- $\alpha$ -naphtyl-  
 amin  $C_{24}H_{20}N_2$  1850.

o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl- $\alpha$ -naph-  
 tylamin  $C_{26}H_{20}ON_2$  1851.

#### Derivate des $\beta$ -Naphtylamins.

Thionyl- $\beta$ -naphtylamin  $C_{10}H_7ONS$  1105.

o-Phosphorsäure- $\beta$ -naphtalid  $C_{20}H_{24}ON_2P$   
 1127.

Di- $\beta$ -naphtylamido-Orthophosphorsäure  
 $C_{20}H_{17}O_2N_4P$  1127.

Carbamidothionaphtoläthyläther

$C_{18}H_{11}ONS$  1201.

o-Nitrobenzyl- $\beta$ -Naphtylamin  $C_{17}H_{15}O_2N_2$  1415.

m-Nitrobenzyl- $\beta$ -Naphtylamin

$C_{17}H_{15}O_2N_2$  1415.

p-Nitrobenzyl- $\beta$ -Naphtylamin

$C_{17}H_{15}O_2N_2$  1415.

Oxybenzyliden- $\beta$ -naphtylamin  $C_{17}H_{15}ON$  1105.

Desyl- $\beta$ -naphtalid  $C_{24}H_{19}ON$  1737.

Thionyl-o-brom- $\beta$ -naphtylamin

$C_{16}H_9ONBrS$  1105.

Oxybenzyliden-o-brom-naphtylamin

$C_{17}H_{15}ONBr$  1105.

o-Nitrobenzyl- $\beta$ -naphtylamin

$C_{17}H_{15}O_2N_2$  1851.

o-Nitrobenzyl- $\beta$ -naphtylnitrosamin

$C_{17}H_{15}O_2N_3$  1861.

o-Amidobenzyl- $\beta$ -naphtylamin

$C_{17}H_{15}N_2$  1851.

Acetyl-o-amidobenzyl- $\beta$ -acetnaphtalid

$C_{21}H_{20}O_2N_2$  1851.

Benzyliden-o-amidobenzyl- $\beta$ -naphtylamin

$C_{24}H_{20}N_2$  1851.

o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl- $\beta$ -naphtylamin

$C_{24}H_{20}ON_2$  1851.

Mono- $\beta$ -naphtyl-m-phenylendiamin

$C_{16}H_{14}N_2$  Salze 1155. 1156.

Acetylmono- $\beta$ -naphtyl-m-phenylen-

diamin  $C_{18}H_{16}ON_2$  1156.

Diacylmono- $\beta$ -naphtyl-m-phenylen-

diamin  $C_{20}H_{18}O_2N_2$  1156.

Benzoylmono- $\beta$ -naphtyl-m-phenylen-

diamin  $C_{22}H_{18}ON_2$  1156.

Dibenzoylmono- $\beta$ -naphtyl-m-phenylen-

diamin  $C_{26}H_{22}O_2N_2$  1156.

$\beta$ -Dinaphtyl-m-phenylendiamin  $C_{26}H_{20}N_2$

1814.

Dibenzoyl- $\beta$ -dinaphtyl-m-phenylen-

diamin  $C_{40}H_{28}O_2N_2$  1814.

Di- $\beta$ -naphtyl-m-phenylendiamin

$C_{26}H_{20}N_2$  1156. 1157.

Diacyldi- $\beta$ -naphtyl-m-phenylendiamin

$C_{30}H_{24}O_2N_2$  1157.

Dibenzoyldi- $\beta$ -naphtyl-m-phenylen-

diamin  $C_{40}H_{28}O_2N_2$  1157.

Diamidodinaphtyldisulfid  $C_{20}H_{16}N_2S_2$

1201.

$\alpha_1$   $\alpha_2$ -Naphtylendiaminsulfosäure

$C_{16}H_{10}O_3N_2S$  1145.

$\alpha_1$   $\alpha_2$ -Naphtylendiamin- $\beta_1$ -sulfosäure

$C_{16}H_{10}O_3N_2S$  1160.

$\alpha_1$   $\alpha_2$ -Diamidonaphtalinsulfosäuren

$C_{16}H_{10}O_3N_2S$  1160.

Phenyläthyl-o-naphtylendiamin

$C_{18}H_{15}N_2$  1148.

Nitrosophenyläthyl-o-naphtylendiamin

$C_{18}H_{17}ON_2$  1148.

$\alpha_1$   $\alpha_2$ -Amidoacetnaphtalidmonosulfosäure  $C_{15}H_{11}O_4N_2S$  1144. — Salze 1145.

Phenyl-naphtylenthioharnstoff

$C_{17}H_{15}N_2S$  1147.

Diamidophenyl-naphtalin  $C_{16}H_{14}N_2$  1931.

Diacyldiamidophenyl-naphtalin

$C_{20}H_{18}O_2N_2$  1931.

n-Phenylmethyl-o-naphtylendiamin

$C_{17}H_{16}N_2$  1148.

Diamidotolynaphtalin  $C_{17}H_{15}N_2$  1931.

Diacyldiamidotolynaphtalin

$C_{21}H_{20}O_2N_2$  1931.

E. Azo-, Hydrazo- und Hydrazinverbindungen.

Bromnaphtalindiazoimid  $C_{16}H_8N_2Br$  1953.

Bromnaphtalindiazoperbromid

$C_{16}H_8N_2Br_2$  1953.

$\alpha$ -Naphtylazonitroäthan  $C_{12}H_{11}O_2N_2$  1931.

$\beta$ -Naphtylazonitroäthan  $C_{12}H_{11}O_2N_2$  1930.

$\beta$ -Naphtylazonitrosnitroäthan

$C_{12}H_{11}O_3N_4$  1930.

$\beta$ -Naphtylazobromnitroäthan

$C_{12}H_{10}O_2N_2Br$  1930.

Benzol- $\alpha$ -azonaphtalin  $C_{16}H_{12}N_2$  1931.

o-Toluol- $\alpha$ -azonaphtalin  $C_{17}H_{14}N_2$  1931.

m-Phenolazo- $\alpha$ -naphtylamin  $C_{16}H_{13}ON_2$

1930.

Acetyl-m-Phenolazo- $\alpha$ -naphtylamin

$C_{18}H_{15}O_2N_2$  1930.

Diacyl-m-Phenolazo- $\alpha$ -naphtylamin

$C_{20}H_{17}O_2N_2$  1930.

Benzolazo-Peribromnaphtol

$C_{16}H_{11}ON_2Br$  1073.

Acetyl-o-toluolazo- $\beta$ -naphtol  $C_{17}H_{16}O_2N_2$

1928.

Acetyl-p-toluolazo- $\beta$ -naphtol  $C_{19}H_{18}O_2N_2$

1928.

Acetylpsudocumolazo- $\beta$ -naphtol

$C_{21}H_{20}O_2N_2$  1928.

Triphenylmethanazo- $\beta$ -naphtole

$C_{22}H_{22}ON_2$  1146.

$\alpha$ -Naphtolazo-p-tolylsäure  $C_{18}H_{14}O_3N_2$

1919.

$\beta$ -Naphtolazo-p-tolylsäure  $C_{18}H_{14}O_3N_2$

1919.

$\beta$ -Naphtolazo-p-tolunitril  $C_{18}H_{13}ON_2$

1919.

Benzoldisazo-Peribromnaphtol

$C_{22}H_{15}ON_4Br$  1073.

Benzolhydrazo- $\alpha$ -naphtalin  $C_{16}H_{14}N_2$

1931.

Diacylbenzolhydrazo- $\alpha$ -naphtalin

$C_{20}H_{18}O_2N_2$  1931.

o-Toluolhydrazo- $\alpha$ -naphtalin  $C_{17}H_{16}N_2$  1931.  
 Diacetyl-o-toluolhydrazo- $\alpha$ -naphtalin  $C_{21}H_{20}O_2N_2$  1931.  
 Acetnaphtalidhydrazinsulfosäure  $C_{12}H_{10}O_4N_2S$  1145.  
 o-Amidobenzyl- $\beta$ -naphtylhydrazin  $C_{17}H_{17}N_2$  1861.  
 o-Oxybenzyliden-o-amidobenzyl- $\beta$ -naphtylhydrazin  $C_{21}H_{20}O_2N_2$  1861.

## F. Phenole.

## Derivate der Naphtole.

Benzoylnaphtol  $C_{17}H_{14}O_2$  1974.  
 Carbamidothionaphtol  $C_{11}H_7ONS$  1201.  
 Peribromnaphtol  $C_{10}H_7OBr$  1073.  
 Dibrom- $\alpha$ -dinaphtyloxyd  $C_{20}H_{12}OBr_2$  1200.  
 Di- $\alpha$ -naphtylenoxydtrichloräthan  $C_{22}H_{18}OCl_3$  1077.  
 Di- $\alpha$ -äthoxynaphtyltrichloräthan  $C_{26}H_{22}O_2Cl_3$  1078.  
 Di- $\alpha$ -äthoxynaphtostilben  $C_{26}H_{24}O_2$  1078.  
 Diäthoxydinaphtostilbenbromid  $C_{26}H_{24}O_2Br_2$  1078.  
 Tetraoxydinaphtylmethan  $C_{21}H_{16}O_4$  1224.  
 Tetraacetyltetraoxydinaphtylmethan  $C_{25}H_{24}O_8$  1225.  
 Hydridimethylnaphtol  $C_{12}H_{14}O$  1373.  
 Oxytetrahydronaphtylamin  $C_{16}H_{18}ON$  1039.  
 Trimethyloxytetrahydronaphtylammoniumhydroxyd  $C_{18}H_{21}O_3N$  1039.  
 Dimethyltetrahydronaphtylalkin  $C_{12}H_{17}ON$  1038.  
 Diäthyltetrahydronaphtylalkin  $C_{14}H_{21}ON$  1039.  
 Piperidyltetrahydronaphtylalkin  $C_{13}H_{21}ON$  1039.  
 Chloralnitroso- $\beta$ -naphtol  $C_{12}H_8O_3NCl$  826.  
 Dihydro- $\beta$ -naphtol  $C_{10}H_{16}O$  1039.  
 Dichlor- $\beta$ -dinaphtyloxyd  $C_{20}H_{12}OCl_2$  1200.  
 Dibrom- $\beta$ -dinaphtyloxyd  $C_{20}H_{12}OBr_2$  1200.  
 Dinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd  $C_{20}H_{12}O_3N_2$  1200.  
 Dichlordinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd  $C_{20}H_{10}O_3N_2Cl_2$  1200.  
 Dibromdinitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd  $C_{20}H_{10}O_3N_2Br_2$  1200.  
 Hexanitro- $\beta$ -dinaphtyloxyd  $C_{20}H_6O_3N_6$  1200.  
 Dioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan  $C_{21}H_{16}O_2$  1224.  
 Diacetyldioxy- $\beta$ -dinaphtylmethan  $C_{23}H_{20}O_4$  1224.

o-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethan  $C_{27}H_{18}O_4N$  1415.  
 m-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethan  $C_{27}H_{18}O_4N$  1415.  
 Diacetyl-m-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethan  $C_{31}H_{22}O_6N$  1415.  
 o-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethanoxyd  $C_{27}H_{17}O_5N$  1415.  
 m-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethanoxyd  $C_{27}H_{17}O_5N$  1415.  
 p-Nitrobenzal- $\beta$ -dinaphtolmethanoxyd  $C_{27}H_{17}O_5N$  1415.  
 Äthylidendi- $\beta$ -naphtylenoxyd  $C_{22}H_{18}O$  1077.  
 Di- $\beta$ -äthoxynaphtyltrichloräthan  $C_{26}H_{22}O_2Cl_3$  1078.  
 Di- $\beta$ -naphtylenoxydtrichloräthan  $C_{22}H_{18}OCl_3$  1077.  
 $\beta$ -Naphtofluoran  $C_{28}H_{16}O_3$  1385.  
**Amidonaphtole.**  
 $\alpha_1$ - $\beta_1$ -Amidonaphtol  $C_{16}H_{10}ON$  1201.  
 1, 2, 4- oder 1, 2, 5-Amidonaphtolsulfosäure  $C_{16}H_8O_4NS$  1205.  
 1, 4, 3-Amidonaphtolsulfosäure  $C_{16}H_8O_4NS$  1205.  
 1, 2, 4, 6-Amidonaphtoldisulfosäure  $C_{16}H_6O_7NS_2$  1205.  
 1, 2, 4, 7-Amidonaphtoldisulfosäure  $C_{16}H_6O_7NS_2$  1205.  
 1, 2, 4, 8-Amidonaphtoldisulfosäure  $C_{16}H_6O_7NS_2$  1205.  
 2, 7-Phenylamido- $\beta$ -naphtol  $C_{16}H_{12}ON$  1814. 1815.  
 Phenylamidonaphtolmethyläther  $C_{17}H_{15}ON$  1815.  
 Phenylamidonaphtoläthyläther  $C_{18}H_{17}ON$  1815.  
 Phenylamidonaphtolacetat  $C_{18}H_{15}O_2N$  1815.  
 Phenylamidonaphtolbenzoat  $C_{23}H_{17}O_2N$  1815.  
**Dioxynaphtaline.**  
 1, 8-Dioxynaphtalin- $\alpha$ -sulfosäure  $C_{16}H_8O_3S$  1221.  
 $\alpha_1$ - $\alpha_2$ -Dioxynaphtalin- $\beta_1$ - $\beta_2$ -disulfosäure  $C_{16}H_8O_3S_2$  1222.  
 Tetrahydronaphtylenglycol  $C_{16}H_{18}O_2$  1037.  
 Essigäther des Tetrahydronaphtylenglycols  $C_{14}H_{18}O_4$  1037.  
 Benzoeäther des Tetrahydronaphtylenglycols  $C_{24}H_{26}O_4$  1037.  
 Tetrahydronaphtylenchlorhydrin  $C_{16}H_{11}OCl$  1038.  
 Acetyltetrahydronaphtylenchlorhydrin  $C_{18}H_{13}O_2Cl$  1038.  
 Benzoyltetrahydronaphtylenchlorhydrin  $C_{17}H_{13}O_2Cl$  1038.



**Tetrahydronaphtylenmetaglycol**  
 $C_{10}H_{18}O_2$  1040.  
**Bromtetrahydronaphtylenglycol**  
 $C_{10}H_{17}O_2Br$  1040.  
**Tetrahydronaphtylenoxyd**  $C_{10}H_{10}O$   
 1038.  
**Dioxytetrahydronaphtyläthylendiamin**  
 $C_{22}H_{28}O_2N_2$  1039.  
**Dioxytetrahydronaphtylamin**  $C_{20}H_{22}O_2N$   
 1039.  
**G. Ketone.**  
**Ketotetrahydronaphtalin**  $C_{10}H_{10}O$  1040.  
**3, 3'-Dimethyl-2-aceto-1, 1'-dinaphtol**  
 $C_{14}H_{14}O_2$  1223.  
**Dimethylacetodinaphtoldibromid**  
 $C_{14}H_{12}O_2Br_2$  1224.  
**Diacetyldimethylacetodinaphtol**  
 $C_{18}H_{18}O_2$  1224.  
**Trioxydehydroiren**  $C_{12}H_{10}O_3$  1441.

#### H. Säuren.

**Derivate der Naphtoëssäuren.**  
**Acetanilidonaphtoëssäure**  $C_{10}H_{11}O_2N$   
 1820.  
**Körper**  $C_{17}H_{11}ON$  aus  $\beta$ -Anilidonaphtoëssäure 1343.  
 **$\alpha$ -Naphursäure**  $C_{13}H_{11}O_3N$  1747.  
 **$\beta$ -Naphursäure**  $C_{13}H_{11}O_3N$  1747.  
 **$\beta$ -Chlornaphtoëssäure**  $C_{11}H_7O_2Cl$  1340.  
 **$\beta$ -Amidonaphtoëdisulfosäure**  
 $C_{11}H_9O_2NS_2$  1342. 1344. 1345.  
**Derivate der 2, 3-Oxynaphtoëssäure.**  
 **$\beta$ -Oxynaphtoëphosphorsäure**  
 $C_{11}H_9O_3P(?)$  1340.  
 **$\beta$ -Oxynaphtoëphosphorsäurechlorid**  
 $C_{11}H_9O_3Cl_3P$  1340.  
**1-Nitroso-2, 3-Oxynaphtoëssäure**  
 $C_{11}H_7O_4N$  1339.  
**o-Naphtalindioximanhydridcarbon-säure**  $C_{11}H_6O_3N_2$  1339.  
**Dinaphtosalicylresorcin**  $C_{28}H_{18}O_6$  1463.  
**Chlor- $\beta$ -naphtolcarbonsäure**  $C_{11}H_7O_2Cl$   
 1344.  
**Nitro- $\beta$ -naphtolcarbonsäure**  $C_{11}H_7O_2N$   
 1344.  
**Nitro- $\beta$ -naphtolcarbonsäureäthyläther**  
 $C_{13}H_{11}O_3N$  1344.  
**Dinitro- $\beta$ -naphtolcarbonsäure**  $C_{11}H_6O_7N_2$   
 1344.  
**Dinitro- $\beta$ -naphtolcarbonsäureäthyläther**  
 $C_{13}H_{10}O_7N_2$  1344.  
**Amido- $\beta$ -naphtolcarbonsäure**  $C_{11}H_9O_3N$   
 1344.  
**Diazo- $\beta$ -naphtolcarbonsäure**  $C_{11}H_8O_3N_2$   
 1344.

**1-Phenylazo-2, 3-oxynaphtoëssäure**  
 $C_{17}H_{13}O_3N_2$  1338. 1339.  
 **$\beta$ -Oxynaphtoësulfoessuren**  $C_{11}H_9O_3S$   
 $+ 4H_2O$  1340. 1341.  
 **$\beta$ -Amidooxynaphtoëmonosulfosäure**  
 $C_{11}H_9O_4NS$  1342. 1344. 1345.  
**Dioxynaphtoëssäuren.**  
**Dioxynaphtoëssäuren**  $C_{11}H_8O_4$  1359.  
**2, 6-Dioxynaphtoëssäure** L  $C_{11}H_8O_4$   
 1342.  
**2, 7-Dioxynaphtoëssäure**  $C_{11}H_8O_4$  1341.  
**2, 8, 8-Dioxynaphtoëssäure** S  $C_{11}H_8O_4$   
 1342.  
**Dioxynaphtalincarbonssäure**  $C_{11}H_8O_4$   
 $+ H_2O$  1341. 1344.  
**Dioxynaphtalincarbonssäureäthylester**  
 $C_{13}H_{12}O_4$  1341.  
**Diacetyldioxynaphtalincarbonssäure**  
 $C_{13}H_{12}O_6$  1341.  
**Dioxynaphtoëmonosulfosäuren**  
 $C_{11}H_9O_7S$  1342. 1359.  
**Derivate der Naphtalsäuren.**  
**Naphtalsäureanhydrid**  $C_{12}H_8O_3$  1360.  
**Naphtaloxim**  $C_{13}H_7O_2$  1361.  
**Naphtalphenylhydrazon**  $C_{18}H_{12}O_2N_2$   
 1361.  
**Naphtalimid**  $C_{12}H_7O_2N$  1360.  
**Methylnaphtalimid**  $C_{13}H_9O_2N$  1361.  
**Aethylnaphtalimid**  $C_{14}H_{11}O_2N$  1361.  
**Phenylnaphtalimid**  $C_{16}H_{11}O_2N$  1361.  
**o-Tolynaphtalimid**  $C_{16}H_{13}O_2N$  1361.  
**Benzylnaphtalimid**  $C_{19}H_{15}O_2N$  1361.  
**Naphtaldehydsäure**  $C_{12}H_8O_3$  1515.  
 1516.  
**Körper**  $C_{24}H_{14}O_3$  aus Naphtaldehyd-säure 1516.  
**Acetylnaphtaldehydsäure**  $C_{14}H_{10}O_4$   
 1516.  
**Naphtaldehydsäureoxim**  $C_{12}H_8O_3N$   
 1516.  
**Naphtaldehydsäureoximanhydrid**  
 $C_{12}H_7O_3N$  1516.  
**Körper**  $C_{12}H_{10}O_3N_2$  aus Naphtaldehyd-säure und Hydroxylamin 1516.  
**Naphtaldehydsäurehydrazon**  $C_{24}H_{10}O_4N_2$   
 1516.

#### 17. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

**Dihydroanthramin**  $C_{14}H_{12}N$  1208.  
**Dihydroanthrol**  $C_{14}H_{12}O$  1207.  
**Dihydroanthroläthyläther**  $C_{16}H_{14}O$   
 1208.  
**Acetyldihydroanthrol**  $C_{16}H_{14}O_2$  1208.  
**Benzoyldihydroanthrol**  $C_{21}H_{16}O_2$  1208.  
**1, 4'-Dinitroanthrachinonmonoxim**  
 $C_{14}H_7O_3N_2$  1720.

Alizarinmethyläther  $C_{15}H_{10}O_4$  1592.  
 Acetylalizarinmethyläther  $C_{17}H_{12}O_5$  1592.  
 Schwefligsäurephenylalizarinäther  $C_{22}H_{14}O_8S_2$  1518.  
 $\alpha$ -Nitroalizarin  $C_{14}H_6O_6N$  1522.  
 Benzoyl- $\alpha$ -nitroalizarin  $C_{28}H_{15}O_8N$  1522.  
 Dioxy-(1, 2)-anthrachinonformamid  $C_{15}H_8O_5N$  1517.  
 Methylalizarinbordeaux  $C_{15}H_{10}O_6$  1518.  
 Hexaoxyanthrachinone  $C_{14}H_6O_8$  1519.  
 Anthragallolmethyläther  $C_{15}H_{10}O_5$  1592.  
 Anthragalloldimethyläther  $C_{16}H_{12}O_5$  1592.  
 Acetylanthragalloldimethyläther  $C_{18}H_{14}O_6$  1592.  
 Schwefligsäurephenylanthrapurpurin-äther  $C_{28}H_{20}O_7S$  1518.  
 Methylpurpuroxanthin  $C_{15}H_{10}O_4$  1578.  
 Acetylmethylpurpuroxanthin  $C_{17}H_{12}O_4$  1578.  
 Dischwefligsäurediphenylgalleinäther  $C_{22}H_{20}O_{11}S_2$  1518.  
 Tetraschwefligsäuretetraphenylgallein-äther  $C_{44}H_{20}O_{15}S_4$  1518.  
 Körper  $C_{14}H_{10}O$  aus Phenanthrenchinon und H J 1469.  
 Körper  $C_{28}H_{18}O_8$  aus Acetylphenanthrenhydrochinon 1469.  
 Picen  $C_{22}H_{14}$  1045.  
 Pickenketon  $C_{21}H_{12}O$  1045.  
 Picenchinon  $C_{22}H_{12}O_2$  1045.  
 Picensäure  $C_{21}H_{14}O_2$  1045.  
 Picenfluoren  $C_{21}H_{14}$  1045.  
 Picenfluorenalkohol  $C_{21}H_{14}O$  1045.  
**Acenaphtenderivate.**  
 Acenaphtenon  $C_{15}H_{10}O$  1515.  
 Acenaphtenonoxim  $C_{15}H_8ON$  1515.  
 Acenaphtenchinon  $C_{12}H_6O_2$  1514. 1515. 1516.  
 Körper  $C_{24}H_{12}ON_2$  aus Acenaphtenchinon und  $NH_3$  1515.  
 Acenaphtenchinondioxim  $C_{12}H_8O_2N_2$  1515.  
 Acenaphtenchinonmonohydraton  $C_{16}H_{12}ON_2$  1515.  
 Acenaphtenchinondihydraton  $C_{24}H_{18}N_4$  1515.  
 Biacenaphtylidendon  $C_{24}H_{12}O_2$  1516.  
 Biacenaphtylidendiondibromür  $C_{24}H_{10}O_2Br_2$  1517.  
 Biacenaphtylidendionhydrazon  $C_{20}H_{18}ON_2$  1517.

## 18. Inden- und Hydrinden-gruppe.

### Indenderivate.

Octochlorinden  $C_8Cl_8$  1458.  
 Monobrominden  $C_8H_7Br$  1037.  
 Perchlorketoiden  $C_8OCl_8$  845. 1455. 1456.  
 Perchlorketoidenoxim  $C_8HONCl_8$  1456.  
 Perchlor- $\alpha$ -anilido- $\alpha$ -ketoiden  $C_{15}H_6ONCl_8$  845. 1456.  
 Perchlor- $\alpha$ -toluido- $\alpha$ -ketoiden  $C_{15}H_8ONCl_8$  1456.  
 Pentachlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -ketoiden  $C_9HO_5Cl_5$  1456. 1457.  
 Acetylpentachlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -ketoiden  $C_{11}H_5O_5Cl_5$  1457.  
 Perchloroxyketoiden  $C_8H_2O_2Cl_8$  845.  
 Indencarbonsäure  $C_{10}H_8O_2$  1036.  
 Säure  $C_{11}H_6O_3Br_3$  aus  $\beta$ -Bromcarmin 1232.

### Hydrindenderivate.

Hydrindendichlorid  $C_9H_6Cl_2$  1035.  
 Hydrindendibromid  $C_9H_6Br_2$  1035.  
 Dibromhydrinden  $C_9H_4Br_2$  1037.  
 $\alpha$ -Oxyhydrinden  $C_9H_{10}O$  1454.  
 Hydrindemethylcarbinol  $C_{11}H_{14}O$  1036.  
 Hydrindenäthylcarbinol  $C_{12}H_{16}O$  1036.  
 Hydrindenoxychlorid  $C_9H_6OCl$  1035.  
 Hydrindenoxymbromid  $C_9H_6OBr$  1035.  
 Hydrindenglycol  $C_9H_{10}O_2$  1035.  
 Hydrindenoxiamin  $C_9H_{11}ON$  1035.  
 Dihydrindendioxiamin  $C_{18}H_{16}O_2N$  1035.  
 Acetyldihydrindendioxiamin  $C_{20}H_{21}O_2N$  1035.  
 Nitrosodihydrindendioxiamin  $C_{18}H_{18}O_2N_2$  1035.  
 $\alpha$ -Amidhydrinden  $C_9H_{11}N$  1453. 1454.  
 $\beta$ -Amidhydrinden  $C_9H_{11}N$  1454.  
 $\alpha$ -Hydrindensulfosäure  $C_9H_{10}O_2S$  1034.  
 $\alpha$ -Hydrindensulfamid  $C_9H_{11}O_2NS$  1035.  
 $\beta$ -Hydrindensulfosäure  $C_9H_{10}O_2S$  1034.  
 $\beta$ -Hydrindensulfochlorid  $C_9H_8O_2ClS$  1034.  
 $\beta$ -Hydrindensulfamid  $C_9H_{11}O_2NS$  1034.  
 $\alpha$ -Hydrinden  $C_9H_8O$  1453.  
 Körper  $C_{18}H_{14}O$  aus  $\alpha$ -Hydrinden und  $H_2SO_4$  1453.  
 $\alpha$ -Hydrindenoxim  $C_9H_8ON$  1453.  
 $\alpha$ -Hydrindenhydrazon  $C_{15}H_{14}N_2$  1453.  
 Dichlor- $\alpha$ -Hydrinden  $C_9H_6OCl_2$  1453.  
 Tetrachlor- $\alpha$ -Hydrinden  $C_9H_4OCl_4$  1453.  
 Pinakon aus  $\alpha$ -Hydrinden  $C_{18}H_{18}O_2$  1454.

$\beta$ -Hydrindon  $C_9H_8O$  1454.  
 $\beta$ -Hydrindonoxim  $C_9H_8ON$  1454.  
 $\beta$ -Hydrindonphenylhydrazon  $C_{15}H_{14}N_2$  1454.  
 Hexachlordibrom- $\alpha$ -ketohydrinden  $C_9OCl_6Br_2$  1457.  
 Octochlor- $\alpha$ -ketohydrinden  $C_9OCl_8$  1457.  
 $\beta$ -Ketohydrinden  $C_9H_8O$  1026.  
 $\beta$ -Ketohydrindenoxim  $C_9H_8ON$  1026.  
 $\beta$ -Ketohydrindenphenylhydrazon  $C_{15}H_{14}N_2$  1026.  
 Hydrindenmethylketon  $C_{11}H_{12}O$  1036.  
 Hydrindenmethylketoxim  $C_{11}H_{12}ON$  1036.  
 Hydrindenäthylketon  $C_{13}H_{14}O$  1036.  
 Hydrindenäthylketoxim  $C_{13}H_{14}ON$  1036.  
 Hydrindenphenylketon  $C_{16}H_{14}O$  1036.  
 $\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrinden  $C_9H_8O_2$  1477.  
 Diketohydrindendiphenylhydrazon  $C_{21}H_{18}N_4$  1475.  
 Hexachlor- $\alpha$ -diketohydrinden  $C_9O_2Cl_6$  1457.  
 Dimethyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diketohydrinden  $C_{11}H_{10}O_2$  1477.  
 $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diketohydrinden  $C_{15}H_{10}O_2$  1477. 1478.  
 Phenyldiketohydrindendioxim  $C_{13}H_{12}O_2N_2$  1478.  
 Phenyldiketohydrindenmonophenylhydrazon  $C_{21}H_{18}ON_2$  1478.  
 Anilidophenyldiketohydrinden  $C_{21}H_{18}O_2N$  1478.  
 Phenylchlordiketohydrinden  $C_{15}H_8O_2Cl$  1478.  
 Phenylbromdiketohydrinden  $C_{15}H_8O_2Br$  1478.  
 Dinitrophenyldiketohydrinden  $C_{15}H_8O_2N_2$  1479.  
 Phenylmethyldiketohydrinden  $C_{16}H_{12}O_2$  1478.  
 Aethylphenyldiketohydrinden  $C_{17}H_{14}O_2$  1478.  
 Bisphenyldiketohydrinden  $C_{30}H_{18}O_4$  1478. 1479.  
 Bisdiketohydrinden  $C_{18}H_{10}O_4$  1479.  
 Anhydrobisdiketohydrinden  $C_{18}H_{10}O_3$  Salze 1475.  
 Anhydrobisdiketohydrindenoxim  $C_{18}H_{11}O_3N$  1475.  
 Acetylanhydrobisdiketohydrindenoxim  $C_{20}H_{13}O_3N$  1475.  
 Triketohydrinden- $\beta$ -Phenylhydrazon  $C_{15}H_{10}O_3N_2$  1476.  
 Hydrindencarbonsäuremethylester  $C_{11}H_{12}O_2$  1036.  
 Hydrindencarbonsäureamid  $C_{10}H_{11}ON$  1036.

Hydrindencarbonsäurechlorid  $C_{10}H_9OCl$  1036.  
 Hydrindencarbonsäureanilid  $C_{16}H_{13}ON$  1036.  
 Tetrabromhydrindencarbonsäure  $C_{10}H_6O_2Br_4$  1036.  
 $\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrinden- $\beta$ -carbonsäure  $C_{10}H_6O_4$  1477.  
 Phenyldiketohydrindenessigsäureäthylester  $C_{19}H_{16}O_4$  1478.

### III. Hydrocyklische Verbindungen.

#### 1. Trimethylderivate.

Dibrommethyltrimethenyldicarbon-säure  $C_6H_6O_4Br_2$  776.  
 Methyltrimethenylmonocarbonsäure  $C_3H_6O_2$  776.  
 Methyltrimethenyldicarbon-säure  $C_6H_6O_4$  Salze 775. 777.  
 Asym. Methyltrimethenyldicarbon-säure  $C_6H_6O_4$  776. — Salze 777.

#### 2. Tetramethylderivate.

Tribromtetramethylen-carbonsäure  $C_8H_8O_4Br_3$  796.  
 Tetramethylen-dicarbon-säure  $C_8H_8O_4$  795. 796.  
 Tetramethylen-dicarbon-säuredimethylester  $C_8H_{12}O_4$  795.  
 Tetramethylen-dicarbon-säureanhydrid  $C_8H_6O_3$  795.  
 Tetramethylen-dicarbon-säureanil  $C_{18}H_{11}O_2N$  796.  
 Dibromtetramethylen-dicarbon-säure  $C_8H_8O_4Br_2$  796.  
 Säure  $C_8H_8O_4Br$  aus Dibromtetramethylen-dicarbon-säure 796.  
 Tetramethylen-tetracarbonsäure  $C_8H_8O_4$  795.

#### 3. R-Pentenderivate.

Pentamethylen (Cyklo-penten)  $C_5H_8$  623.  
 $\alpha$ -Methylpentamethylen  $C_6H_{10}$  756.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen  $C_6H_8O$  830. 831.  
 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylenoxim  $C_6H_9ON$  830.  
 Sulfo-säure aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen  $C_{15}H_{20}O_6S_2$  Salze 831.  
 Dichlorimidoketo-R-penten  $C_5H_7ONCl_2$  846.

Trichlorimidoketo-R-penten

$C_5H_2OCl_3N$  847.

Trichlorimidoketomethyl-R-penten

$C_6H_4ONCl_3$  848.

Tetrachlorimidoketo-R-penten

$C_5HONCl_4$  847.

Ketone  $C_5Cl_4O$  aus o-Amidophenol 701. 702.

Dichlordiketo-R-penten  $C_5H_2O_2Cl_2$  844.

Dichlordiketomethyl-R-penten

$C_6H_4O_2Cl_2$  845.

Methyldichlor-m-diketo-R-penten

$C_6H_4O_2Cl_2$  842.

R-Pentenderivat  $C_5H_2O_2Cl_3$  aus Trichloracetyltrichlorcrotonsäure 838.

Sym. Trichlordiketo-R-penten

$C_5H_2O_2Cl_3$  845.

Asym. Trichlordiketo-R-penten

$C_5H_2O_2Cl_3$  844.

Tetrachlordiketo-R-penten  $C_5O_2Cl_4$  845.

Trichlordiketomethyl-R-penten

$C_6H_2O_2Cl_3$  845.

#### 4. Pentamethylenderivate.

Pentamethen (Cyklopentan)  $C_5H_{10}$  654.

Pentamethenylbromür  $C_5H_9Br$  653.

Pentamethenylbromid  $C_5H_9Br_2$  623.

Pentamethenyljodür  $C_5H_9J$  653. 654.

Pentamethenylalkohol  $C_5H_{10}O$  653.

$\beta$ -Methylpentamethylenol  $C_6H_{12}O$  756.

Pentamethenylamin  $C_5H_{11}N$ . Salze 653. 654.

Adipinketon  $C_5H_8O$  829. 830.

Adipinketoxim  $C_5H_8ON$  830.

Pentamethencarbonsäure  $C_5H_{10}O_2$  702.

— Salze 703.

Pentamethencarbonsäurenitril  $C_5H_9N$

702.

$\alpha$ -Oxypentamethencarbonsäure  $C_6H_{10}O_3$ .

Salze 702.

Pentamethylendicarbonsäure  $C_7H_{16}O_4$

703.

Säure  $C_6H_{10}O_3$  aus Pentamethylen-

dicarbonsäure 703.

Ketopentamethylendicarbonsäure

$C_7H_8O_5$ . Salze 798.

Ketopentamethylendicarbonsäure-

dimethylester  $C_9H_{12}O_5$  798.

Ketopentamethylendicarbonsäure-

diäthylester  $C_{11}H_{16}O_5$  798.

Oxim des Ketopentamethylendicarbonsäurediäthylesters  $C_{11}H_{17}O_5N$  798.

Hydrazon des Ketopentamethylendicarbonsäurediäthylesters  $C_{17}H_{22}O_4N_2$

799.

### 5. Wasserstoffadditions- producte des Benzols und seiner Homologen.

#### A. Kohlenwasserstoffe.

Tetrahydrobenzol  $C_6H_{10}$  1021.

Hexahydrobenzol  $C_6H_{12}$  1020.

Methyleyclohexen I  $C_7H_{12}$  1018.

Octonaphtylen  $C_8H_{14}$  1019.

Kohlenwasserstoff  $C_8H_{16}$  aus Santon-  
säure 1371.

Dihydropseudocumol  $C_8H_{14}$  1544.

Isogeraniolen  $C_8H_{16}$  1530.

Campholen  $C_9H_{16}$  709.

Camphelen  $C_9H_{16}$  923.

Dihydrocymol  $C_{10}H_{16}$  1021.

Dihydrodiäthylbenzol  $C_{10}H_{16}$  1021.

Licaren  $C_{10}H_{16}$  1528. 1558.

Terpen  $C_{10}H_{16}$  aus  $\alpha$ -Dekanaphten-  
dichlorid 1019.

Körper  $C_{10}H_{14}Cl_2P$  aus Camphen und  
PCl<sub>3</sub> 1558.

Körper  $C_{10}H_{13}Cl_4P$  aus Camphen und  
PCl<sub>3</sub> 1557.

Camphenphosphonsäuren  $C_{10}H_{17}O_3P$   
1557. 1558.

Chlorcamphenphosphonsäure

$C_{10}H_{15}O_3ClP$  1558.

Dekanaphtylen  $C_{10}H_{18}$  1020.

Hydropinen  $C_{10}H_{18}$  1555.

Dekanaphtene  $C_{10}H_{20}$  1019. 1020.

#### B. Halogenderivate.

Tetrachlorid  $C_6H_2Cl_4$  aus Diketohexa-  
methylen 738.

Tetrachlorid  $C_6H_2Cl_4$  aus Diketohexa-  
methylen 1017.

Hexamethylenbromid  $C_6H_{12}Br_2$  1175.

Hexamethylenjodid  $C_6H_{12}J_2$  1175.

Chloroctonaphten  $C_8H_{13}Cl$  1018.

Licarennitrosochlorid  $C_{10}H_{16}ONCl$   
1558.

Licarendichlorhydrat  $C_{10}H_{16}Cl_2$  1558.

Licarentetabromid  $C_{10}H_{16}Br_4$  1558.

$\alpha$ -Dekanaphtendichlorid  $C_{10}H_{16}Cl_2$   
1019.

$\alpha$ -Dekanaphtentrichlorid  $C_{10}H_{17}Cl_3$   
1019.

$\beta$ -Dekanaphtenchlorid  $C_{10}H_{15}Cl$  1019.

Naphtylendibromid  $C_{10}H_{18}Br_2$  1020.

#### C. Nitroderivate.

Sec. Nitronononaphten  $C_9H_{17}O_2N$  638.

Tert. Nitronononaphten  $C_9H_{17}O_2N$  638.  
639.

**Bromnitrononaphten**  $C_9H_8O_2NBr$   
638.

**D. Amidoderivate.**

- Amin aus sec. Nitrononaphten**  
 $C_9H_8N$  638. 639  
**Amin aus tert. Nitrononaphten**  
 $C_9H_8N$  639.  
**Camphelamin**  $C_9H_{19}N$ . Salze 922. 923.  
**Acetylcamphelemin**  $C_{11}H_{21}ON$  922.  
**Benzoylcamphelemin**  $C_{16}H_{25}ON$  922.  
**Phenylcampheleminsemicarbazid**  
 $C_{16}H_{25}ON_2$  923.  
**Diacetoncampheleminharnstoff**  $C_{16}H_{25}O_2N_2$   
924.  
**Camphelyldithiocarbaminsaures Camphelylammonium**  $C_{16}H_{25}N_2S_2$  923.  
**Camphelylisulfocyanat**  $C_{10}H_{17}NS$  923.  
**Monocampheleminsulfoharnstoff**  
 $C_{10}H_{20}N_2S$  923.  
**Dicampheleminsulfoharnstoff**  $C_{19}H_{36}N_2S$   
923.  
**Allylcampheleminsulfoharnstoff**  $C_{13}H_{24}N_2S$   
922.  
**Phenylcampheleminsulfoharnstoff**  
 $C_{16}H_{24}N_2S$  923.  
 $\alpha$ -Carvylamin  $C_{10}H_{17}N$  1192.  
 $\alpha$ -Benzoylcarvylamin  $C_{17}H_{21}ON$  1192.  
 $\alpha$ -Carvylphenylharnstoff  $C_{17}H_{22}ON_2$   
1192.  
 $\beta$ -Carvylamin  $C_{10}H_{17}N$  1192.  
 $\beta$ -Benzoylcarvylamin  $C_{17}H_{21}ON$  1192.  
 $\beta$ -Carvylphenylharnstoff  $C_{17}H_{22}ON_2$   
1192.  
**Dihydrocarvylamin**  $C_{10}H_{19}N$  1191.  
**Menthylamin**  $C_{10}H_{21}N$  1545. 1546.  
1547. 1551. 1552.  
**Formylmenthylamin**  $C_{11}H_{21}ON$  1546.  
**Acetylmenthylamin**  $C_{12}H_{23}ON$  1547.  
**Propionylmenthylamin**  $C_{13}H_{25}ON$   
1547.  
**Butyrylmenthylamin**  $C_{14}H_{27}ON$  1547.  
**Menthylallylsulfoharnstoff**  $C_{14}H_{26}N_2S$   
1547.  
**Menthylphenylsulfoharnstoff**  $C_{17}H_{26}N_2S$   
1547. 1551.  
**o-Oxybenzylidenmenthylamin**  
 $C_{17}H_{26}ON$  1547.  
**i-Amido-2-hexahydrocymol**  $C_{10}H_{21}N$   
1549.  
**Formyl-i-Amido-2-hexahydrocymol**  
 $C_{11}H_{21}ON$  1549.  
**Acetyl-i-Amido-2-hexahydrocymol**  
 $C_{12}H_{23}ON$  1549.  
**Harnstoff des Amido-2-hexahydrocymols**  
 $C_{11}H_{23}ON$  1549.  
**Phenylsulfoharnstoff des Amido-2-hexahydrocymols**  $C_{14}H_{26}N_2S$  1549.

**E. Alkoholhaltige Derivate.**

- Galbaresinotannol**  $C_6H_{10}O$  1567.  
**Hexahydrophenol**  $C_6H_{12}O$  1020.  
**Octonaphetylalkohol**  $C_8H_{10}O$  1019.  
**Essigsäureester des Octonaphetylalkohols**  
 $C_{10}H_{18}O_2$  1019.  
**Camphelalkohol**  $C_9H_{18}O$  923.  
**Alkohol**  $C_{10}H_{18}O$  aus Pinyllamin 1549.  
**Terpineolmethyläther**  $C_{11}H_{20}O$  1552.  
**Terpineolnitroschlorid**  $C_{10}H_{18}O_2NCl$   
1549.  
**Terpineolnitrosoanilid**  $C_{16}H_{24}O_2N_2$  1549.  
**Terpineolnitrosopiperidid**  $C_{15}H_{28}O_2N_2$   
1549.  
**Methylterpin**  $C_{11}H_{22}O_2$  1552.  
**Dihydrocarveol**  $C_{10}H_{18}O$  1191.  
**Körper**  $C_{10}H_{18}O$  aus Dihydrocarveol  
1550.  
**Körper**  $C_{10}H_{18}O_2$  aus Carveol 1543.  
**Oxyhexahydro-p-cymol**  $C_{10}H_{20}O$  1549.  
**Tert. Carvomenthol**  $C_{10}H_{20}O$  1551.  
**Tert. Menthol**  $C_{10}H_{20}O$  1551. 1552.  
**Menthylmethyläther**  $C_{11}H_{22}O_2$  1552.  
**Menthylformiat**  $C_{11}H_{22}O_2$  1524.  
**Menthylvalerianat**  $C_{15}H_{26}O_2$  1524.  
**Bornylformiat**  $C_{11}H_{18}O_2$  1524.  
**Bornylacetat**  $C_{12}H_{20}O_2$  1524.  
**Bornylvalerianat**  $C_{15}H_{26}O_2$  1524.  
**Bromalbornylat**  $C_{15}H_{18}O_2Br_2$  1525.  
 $\alpha$ -Dekanaphtenalkohol  $C_{10}H_{20}O$  1019.  
**Essigsäureester des  $\alpha$ -Dekanaphtenalkohols**  $C_{12}H_{22}O_2$  1019.  
 $\beta$ -Dekanaphtenalkohol  $C_{10}H_{20}O$  1019.  
**Essigsäureester des  $\beta$ -Dekanaphtenalkohols**  $C_{12}H_{22}O_2$  1020.  
**Roseol**  $C_{10}H_{20}O$  1562. 1563.  
**Acetylroseol**  $C_{12}H_{22}O_2$  1562.  
**Alkohol**  $C_{10}H_{20}O$  aus Menthylchlorid  
1542.  
**Storesinol**  $C_{12}H_{18}O$  1567.  
**Siaresinotannol**  $C_{12}H_{14}O_2$  1567. 1568.  
**Benzoresinol**  $C_{16}H_{26}O_2$  1259. 1567. 1568.  
**Benzoresinolmethyläther**  $C_{17}H_{28}O_2$  1259.  
1567.  
**Benzoresinoläthyläther**  $C_{19}H_{30}O_2$  1259.  
1567.  
**Benzoresinolisobutyläther**  $C_{20}H_{34}O_2$   
1259. 1567.  
**Champacal**  $C_{17}H_{30}O$  1541.  
**Resinotannol**  $C_{18}H_{20}O_4$  1259. 1567.  
**Resinotannoläthyläther**  $C_{20}H_{24}O_4$  1259.  
1567.  
**Peruresinotannol**  $C_{18}H_{20}O_5$  1567.  
**Glycerin**  $C_{16}H_{22}O_3$  aus Roseol 1562.  
**Methylisopropyltrioxyhexahydrobenzol**  
 $C_{10}H_{20}O_3$  1543.

Körper  $C_{10}H_{16}O_3$  aus Methylisopropyltrioxyhexahydrobenzol 1543. 1549.  
 Trioxyhexahydro-*p*-cymol  $C_{10}H_{20}O_3$  1548.

### F. Ketonartige Derivate.

Ketohexamethylen  $C_8H_{10}O$  832.  
 Pentachlororcin (1, 3, 5-Diketomethylpentachlor-R-hexen)  $C_7H_5O_4Cl_5$  840. 841. 842.  
 3-Methyl- $\Delta_2$ -Ketohexenylen  $C_7H_{10}O$  735.  
 Bisulfidverbindung. Phenylhydrazon 736.  
 3-Methyl- $\Delta_2$ -Ketohexenylenoxim  $C_7H_{11}ON$  736.  
 3-Methyl- $\Delta_2$ -Ketohexenylen dibromid  $C_7H_9OBr_2$  736.  
 Keton  $C_8H_{12}O$  aus Dihydrocollidindicarbonsäureäther und  $HCl$  1439. 1440.  
 Oxim  $C_8H_{12}ON$  des Ketons  $C_8H_{12}O$  1440.  
 Körper  $C_{13}H_{16}O$  aus dem Keton  $C_8H_{12}O$  und Benzaldehyd 1440.  
 Oxim  $C_{13}H_{17}ON$  des Benzaldehydderivats des Ketons  $C_8H_{12}O$  1440.  
 Phenylhydrazon  $C_{21}H_{22}N_2$  des Benzaldehydderivats des Ketons  $C_8H_{12}O$  1440.  
 Dimethylketohexamethylen  $C_8H_{14}O$  833.  
 Keton  $C_9H_{16}O$  639.  
 Oxim  $C_9H_{17}ON$  a. d. Keton  $C_9H_{16}O$  639.  
 Keton  $C_{10}H_{14}O$  aus Pinyllamin 1549.  
 Oxim  $C_{10}H_{15}ON$  aus dem Keton  $C_{10}H_{14}O$  1549.  
 Thujonoxime  $C_{10}H_{17}ON$  1550.  
 Thujontribromid  $C_{10}H_{13}OBr_3$  1545.  
 Säure  $C_{10}H_{16}O_4$  aus Thujon 1545.  
 Thujaketonensäuren  $C_{10}H_{16}O_3$  1544.  
 Oxim  $C_{10}H_{17}ON$  des Ketons  $C_{10}H_{16}O$  1549.  
 Körper  $C_{10}H_{20}O_3N_2$  aus dem Oxim  $C_{10}H_{17}ON$  und  $H_2NOH$  1549.  
 Pulegonoxim  $C_{10}H_{17}ON$  1550.  
 Dihydrocarvon  $C_{10}H_{16}O$  1191.  
 Dihydrocarvoxim  $C_{10}H_{17}ON$  1191.  
 Carvolin  $C_{10}H_{15}ON$  1193.  
 3-Methyl-5-isopropyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen  $C_{10}H_{16}O$  1474.  
 Keton  $C_{10}H_{16}O$  aus Trioxyhexahydro-*p*-cymol 1548. 1549.  
 Iso-l-menthonoxim  $C_{10}H_{19}ON$  1550.  
 Nitril  $C_{11}H_{17}N$  aus Menthonoxim 1550.  
 $\alpha$ -Ketohexahydro-*p*-cymol  $C_{10}H_{16}O$  1549.  
 $\alpha$ -Ketohexahydro-*p*-cymoloxime  $C_{10}H_{19}ON$  1549.  
 Ionon  $C_{15}H_{20}O$  1442. 1443.  
 Iron  $C_{15}H_{20}O$  1441. 1443.  
 Ironoxim  $C_{15}H_{21}ON$  1441.

Ironphenylhydrazon  $C_{19}H_{20}N_2$  1441.  
 Ketoxitriphenyltetrahydrobenzol  $C_{24}H_{20}O_2$  1468.  
 Oxim des Ketoxitriphenyltetrahydrobenzols  $C_{24}H_{21}O_2N$  1468.  
 Phenylhydrazon des Ketoxitriphenyltetrahydrobenzols  $C_{30}H_{26}ON_2$  1468.  
 Aldehydcamphen  $C_{10}H_{14}O$  1555.  
 Säure  $C_{10}H_{14}O_2$  aus Aldehydcamphen 1555.  
**Derivate des Camphers.**  
 Chloralcampheroxim  $C_{12}H_{18}O_2NCl_3$  825. 826.  
 Isonitrosocampher  $C_{10}H_{15}O_2N$  1536. 1537. 1538.  
 Campherdioxime  $C_{10}H_{16}O_2N_2$  1536.  
 Campherfluorescein  $C_{22}H_{22}O_5$  1376. 1377.  
 Oxymethylenecampheranhydrid  $C_{22}H_{20}O_3$  1439.  
 Oxymethylencampher methylester  $C_{12}H_{18}O_2$  1439.  
 Oxymethylencampherphenylester  $C_{17}H_{20}O_2$  1439.  
 Benzoyloxymethylenecampher  $C_{18}H_{20}O_3$  1438. 1439.  
 Monochlorcampher  $C_{10}H_{15}OCl$  1541.  
 Dichlorcampher  $C_{10}H_{14}OCl_2$  1541.  
 Dibromcampher  $C_{10}H_{14}OBr_2$  1541.  
 Körper  $C_{22}H_{26}N_4$  aus  $\beta$ -Dibromcampher und Phenylhydrazin 1535.  
 Amidocampher  $C_{10}H_{17}ON$  1537.  
 Formylamidocampher  $C_{11}H_{17}O_2N$  1538.  
 Acetylamidocampher  $C_{12}H_{19}O_2N$  1538.  
 Benzoylamidocampher  $C_{17}H_{21}O_2N$  1538.  
 Diazocampher  $C_{10}H_{14}ON_2$  1918.  
 Camphersulfonsäure  $C_{10}H_{16}O_3S$  1540.  
 Camphersulfochlorid  $C_{10}H_{15}O_3ClS$  1540. 1541.  
 Camphersulfonamid  $C_{10}H_{17}O_2NS$  1540.  
 Chlorcamphersulfonsäure  $C_{10}H_{15}O_4ClS$  1540.  
 Chlorcamphersulfochlorid  $C_{10}H_{14}O_4Cl_2S$  1540.  
 Bromcamphersulfochlorid  $C_{10}H_{14}O_4ClBrS$  1540.  
 Bromcamphersulfosäure  $C_{10}H_{15}O_4BrS$  1540.  
 Bromcamphersulfonamid  $C_{10}H_{16}O_3NBrS$  1540.  
 Ketazocampherchinon  $C_{10}H_{14}ON_2$  1446.  
 Campher-o-chinon  $C_{10}H_{14}O_2$  1537.  
 Campher-o-chinonphenylhydrazon  $C_{16}H_{20}ON_2$  1537.  
 Campherphoronoxim  $C_9H_{15}ON$  835.  
 Campherphoronphenylhydrazon  $C_{13}H_{20}N_2$  835.  
**Derivate der Camphersäure.**  
 Campheraminsäure  $C_{10}H_{17}O_3N$  763.

Campher-methylaminsäure  $C_{11}H_{19}O_3N$  763.  
 Campherdimethylaminsäure  $C_{12}H_{21}O_3N$  763.  
 Camphersäuremethylimid  $C_{10}H_{17}O_2N$  981.  
 Camphersäuremethylisoimid  $C_{10}H_{17}O_2N$  981.  
 Camphersäurebenzylimid  $C_{17}H_{21}O_2N$  981.  
 Camphersäurebenzylisoimid  $C_{17}H_{21}O_2N$  981.  
 Phenylhydrazinderivat der Camphersäure  $C_{16}H_{20}O_2N_2$  766.  
 Anilidocamphersäureanhydrid  $C_{16}H_{19}O_3N$  762. 765.  
 Sym. Diphenylcamphersäureamid  $C_{22}H_{26}O_2N_2$  764.  
 Ditolylcamphersäureamid  $C_{24}H_{30}O_2N_2$  764.  
 Isooxycamphersäure  $C_{10}H_{16}O_3$  710.  
 Phenylcamphersäure  $C_{16}H_{20}O_4$  764.  
 Säure  $C_9H_{14}O_2$  aus o-Aethylnatriumcamphorat 761. 767.  
 Dibromid  $C_9H_{14}O_2Br_2$  der Säure  $C_9H_{14}O_2$  761. 767.  
 Körper  $C_9H_{13}Br$  aus Camphersäure 761. 768.  
 Isocamphoronsäure  $C_9H_{14}O_6$  710.  
 Campholytische Säure  $C_9H_{14}O_2$  767.  
 Dibromid der campholytischen Säure  $C_9H_{14}O_2Br_2$  767.  
 Aethylester der campholytischen Säure  $C_{11}H_{18}O_2$  767.  
 Camphotetische Säure  $C_{16}H_{20}O_4$  767. 768.  
 Aethylester der camphotetischen Säure  $C_{18}H_{28}O_4$  768.  
 Campholensäuredibromid  $C_{10}H_{16}O_2Br_2$  709.  
 Camphansäureamid  $C_{10}H_{13}O_3N$  763.  
 Camphansäureanilid  $C_{16}H_{19}O_3N$  762.  
 Säure  $C_9H_{12}O_3$  aus Sulfocamphylsäure 810.  
 Säure  $C_9H_{14}O_2$  aus Sulfocamphylsäure 811.  
 Säure  $C_{10}H_{22}O_7$  aus Sulfocamphylsäure 811. 812.

#### G. Hydrocyklische Carbon-säuren.

$\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzoësäure  $C_7H_6O_2$  1639.  
 Dihydrobenzamid  $C_7H_7ON$  1639.  
 Dihydrobenzoësäuredibromid  $C_7H_5O_2Br_2$  1639.  
 Dihydrobenzoësäuretetrabromid  $C_7H_3O_2Br_4$  1639.

Methylenmonohydrobenzoësäure  $C_6H_6O_4$  1258.  
 p-Methylen-dihydrobenzoësäure  $C_6H_6O_4$  1636. 1637.  
 p-Methylen-dihydrobenzoësäuredibromid  $C_6H_4O_2Br_2$  1637.  
 $\Delta'$ -Tetrahydrobenzoësäure  $C_7H_{10}O_2$  1639.  
 p-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäure  $C_{10}H_{15}O_2N$  1636.  
 p-Dimethyldihydrobenzylamin-carbonsäurejodmethylat  $C_{11}H_{16}O_2NJ$  1636.  
 Tetrahydro-p-Tolylsäure I  $C_9H_{12}O_2$  1258.  
 Methyläther der Tetrahydro-p-tolylsäure I  $C_9H_{14}O_2$  1258.  
 Amid der Tetrahydro-p-tolylsäure I  $C_9H_{13}ON$  1258.  
 Tetrahydro-p-tolylsäure II  $C_9H_{12}O_2$  1258.  
 Methyläther der Tetrahydro-p-tolylsäure II  $C_9H_{14}O_2$  1259.  
 Amid der Tetrahydro-p-tolylsäure II  $C_9H_{13}ON$  1259.  
 Isogeraniumsäure  $C_{10}H_{16}O_2$  1530.  
 Isogeraniumsäurenitril  $C_{10}H_{13}N$  1530.  
 Isogeraniumsäureamidoxim  $C_{10}H_{15}ON_2$  1530.  
 3-Methyl- $\Delta_2$ -Keto-hexenyl-4-carbonsäure  $C_9H_{16}O_3$  735.  
 3-Methyl- $\Delta_2$ -Keto-hexenyl-4-carbonsäureester  $C_{10}H_{18}O_3$  734.  
 3-Methyl- $\Delta_2$ -Keto-hexenyl-6-carbonsäure  $C_9H_{16}O_3$  735.  
 3-Methyl- $\Delta_2$ -Keto-hexenyl-6-carbonsäureester  $C_{10}H_{18}O_3$  734.  
**Derivate der Succinylobernsteinsäure.**  
 Körper  $C_{16}H_{24}O_{10}$  a. Succinylobernsteinsäureester 738.  
 Körper  $C_{16}H_{24}O_{10}$  aus Succinylobernsteinsäureester und Chlorkohlensäureester 1017.  
 Succinylodibenzylcyanid  $C_{20}H_{16}O_2N_2$  957.  
 Carbäthoxylderivat des Chinonhydrodicarbonsäureesters  $C_{16}H_{22}O_{10}$  739. 1018.  
 Methylsuccinylobernsteinsäureester  $C_{13}H_{18}O_6$  1021.  
 Diäthylsuccinylobernsteinsäureester  $C_{15}H_{24}O_6$  1021.  
 Methyl-n-propylsuccinylobernsteinsäureester  $C_{14}H_{24}O_6$  1021.  
 Methyl-i-propylsuccinylobernsteinsäureester  $C_{16}H_{24}O_6$  1021.  
 n-Propylsuccinylobernsteinsäureester  $C_{15}H_{22}O_6$  1021.  
 i-Propylsuccinylobernsteinsäureester  $C_{15}H_{22}O_6$  1021.

Di-n'-propylsuccinyllobersteinssäure-  
ester  $C_{15}H_{28}O_4$  1021.  
Di-i-propylsuccinyllobersteinssäureester  
 $C_{18}H_{38}O_4$  1021.

## 6. Heptamethylenderivate.

Suberylchlorid  $C_7H_{13}Cl$  832. 833.  
Suberyljodid  $C_7H_{13}J$  833.  
Suberylalkohol (Suberol)  $C_7H_{14}O$  832.  
833.  
Urethan des Suberols  $C_{14}H_{19}ON$  833.  
Tetramethyldihydroxyheptamethylen  
 $C_{11}H_{23}O_2$  65A.  
Suberylamin  $C_7H_{15}N$  833.  
Suberon (Ketoheptamethen)  $C_7H_{12}O$   
831. 832  
Suberonoxim  $C_7H_{13}ON$  832. 833.  
Azelaätketon  $C_8H_{14}O$  832.

## IV. Heterocyklische Verbindungen.

### 1. Derivate sauerstoffhaltiger Kerne.

#### A. Furfurangruppe.

$\alpha$ - $\beta'$ -Diphenylfurfuran  $C_{16}H_{12}O$  1444.  
1465.  
 $\alpha$ - $\beta$ -Dicumyl- $\alpha'$ -phenylfurfuran  $C_{28}H_{28}O$   
1488.  
Tetraphenylfurfuran  $C_{28}H_{16}O$  1469.  
Furfuralkohol  $C_5H_6O$  1664. 1665.  
Furfurylmethyläther  $C_6H_8O_2$  1665.  
Furfuryläthyläther  $C_7H_{10}O_2$  1665.  
Furfuryl-n-propyläther  $C_8H_{12}O_2$  1665.  
Furfurylamyläther  $C_{10}H_{16}O_2$  1665.  
Acetylfurfuralkohol  $C_7H_8O_3$  1665.  
Benzoylfurfuralkohol  $C_{11}H_{10}O_3$  1665.  
 $\alpha$ -Chlorbromfurfuran- $\beta$ -sulfosäure  
 $C_4H_4O_2ClBrS$  1668. 1669.  
Methylfurfuroil  $C_6H_8O_2$  1664. 1669.  
Methylfurfuramid  $C_{10}H_{16}O_3N_2$  1664.  
1, 4-Dimethyl-2, 3-diacetylfurfuran  
 $C_{10}H_{12}O_3$  194. 837.  
 $\beta$   $\beta'$ -Diacetyl- $\alpha$   $\alpha'$ -Dimethylfurfuran  
 $C_{10}H_{12}O_3$  1682.  
Furfuranderivat  $C_{15}H_{20}O_3$  745. 746.  
Körper  $C_{11}H_{11}O_2N_2$  aus Brenzschleim-  
säureamid und Phenylhydrazin 1666.  
Brenzschleimsäureamidtetra-bromid  
 $C_5H_3O_2NBr_4$  1665.  
 $\beta$  -  $\delta'$  - Dibromfurfuronitril  $C_5HONBr_2$   
1665.  
 $\beta$ -Chlor- $\delta'$ -nitropyroschleimsäure  
 $C_5H_2O_6NCl + H_2O$  1687.

$\beta$ -Chlor- $\delta'$ -sulfopyroschleimsäure  
 $C_5H_3O_6ClS$  1668. 1667.  
 $\beta$ -Sulfo- $\delta'$ -chlorpyroschleimsäure  
 $C_5H_3O_6ClS$  1668.  
 $\beta$ - $\gamma$ -Dichlor- $\delta'$ -sulfopyroschleimsäure  
 $C_5H_3O_6Cl_2S$  1667. 1668.  
Methylpyroschleimsäure  $C_6H_6O_6$  1664.  
1669. 1670.  
Methylpyroschleimsäureäthylester  
 $C_6H_{10}O_6$  1670.  
Methylpyroschleimsäureamid  $C_6H_7O_6N$   
1670.  
Brommethylpyroschleimsäure  $C_6H_5O_6Br$   
1671. 1672.  
 $\omega$   $\beta$  (?) - Dibrommethylpyroschleimsäure  
 $C_6H_4O_6Br_2$  1673.  
Methylpyroschleimsäuretetra-bromid  
 $C_6H_2O_6Br_4$  1673. 1674.  
 $\omega$ -Oxymethylpyroschleimsäure  $C_6H_2O_6$   
1673.  
 $\omega$ -Oxy- $\beta$  - (?) - Brommethylpyroschleim-  
säure  $C_6H_5O_6Br$  1673.  
Sulfomethylpyroschleimsäure  $C_6H_4O_6S$   
1671.  
 $\alpha$   $\beta'$ -Dimethylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure  
 $C_7H_8O_5$  773.  
 $\alpha$   $\beta'$ -Dimethylfurfuran- $\alpha'$   $\beta$ -carbonsäure  
 $C_8H_8O_5$  773.  
 $\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylfurfurancarbon-  
säure (Dehydrodiacetylävulinsäure)  
 $C_8H_{10}O_4$  836.  
 $\beta$  Furfuryllävulinsäure  $C_{10}H_{12}O_4$  1675.  
 $\delta'$ -Furfuryllävulinsäure  $C_{10}H_{12}O_4$  1676.  
 $\beta$ -Furfurallävulinsäure  $C_{10}H_{10}O_4$  1674.  
1675.  
 $\beta$ -Furfurallävulinsäurephenylhydrazon  
 $C_{16}H_{16}O_5N_2$  1675.  
 $\beta$  -  $\delta'$  - Difurfuryllävulinsäure  $C_{15}H_{16}O_5$   
1676.  
 $\beta$   $\delta'$  - Difurfurallävulinsäure  $C_{15}H_{12}O_5$   
1675. 1676.

#### B. Cumarongruppe.

Cumaron  $C_8H_6O$  1140.  
m-Aceto- $\alpha$ -oxycumaron  $C_{10}H_8O_3$  1675.  
Nitromethoxycumaronaldehyd  
 $C_{10}H_7O_6N$  1406.  
Nitromethoxycumaroncarbonsäure  
 $C_{10}H_7O_7N$  1406.  
 $\alpha$ -Naphthofluoran  $C_{28}H_{16}O_3$  1385.

#### C. Xanthongruppe.

Xanthydrol  $C_{13}H_{10}O_2$  1257.  
Aether des Xanthydrols  $C_{26}H_{16}O_3$  1258.  
2 - Oxyxanthonmethyläther  $C_{14}H_{10}O_3$   
1465.



- 3-Oxyxanthonmethyläther**  $C_{14}H_{10}O_3$  1465.  
**4-Oxyxanthonmethyläther**  $C_{14}H_{10}O_3$  1465.  
**1-Oxy-2,4-dimethylxanthon**  $C_{13}H_{12}O_3$  1464.  
**o-Dixanthon**  $C_{20}H_{10}O_4$  1464.  
**Dinaphthoxanthon**  $C_{21}H_{14}O$  1224.  
**Methyldinaphthoxanthon**  $C_{22}H_{16}O$  1224.  
**1,3-Isoeuxanthonmonomethyläther**  $C_{14}H_{10}O_4$  1464.

## 2. Thiophengruppe.

- $\beta$ -Phenylthiophen**  $C_{10}H_8S$  1049.  
**Chlorthiophensulfosäure**  $C_4H_5O_2ClS_2$  1679.  
**Monochlordithiänyl**  $C_6H_5ClS_2$  1679.  
**Dichlordithiänyl**  $C_6H_4Cl_2S_2$  1678.  
**Trichlordithiänyl**  $C_6H_3Cl_3S_2$  1678.  
**Trichlortribromthiänyl**  $C_6Cl_3Br_3S_2$  1678.  
**Dichlortetrabromthiänyl**  $C_6Cl_2Br_4S_2$  1678.  
**Chlorpentabromdithiänyl**  $C_6ClBr_5S_2$  1679.  
**Phenyldibromthiänylketon**  $C_{11}H_6OBr_2S$  1676.  
**Benzoyläthylbromthiophen**  $C_{18}H_{11}OBrS$  1677.  
**Benzoyläthylnitrothiophen**  $C_{18}H_{11}ON_2S$  1677.  
**Thionaphten**  $C_8H_6S$  1677. 1678.

## 3. C-N-O-Ringe.

### A. Oxazolverbindungen.

- Diphenyloxazol**  $C_{18}H_{11}ON$  1722.  
 **$\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\mu$ -methyloxazol**  $C_{16}H_{15}ON$  1722.  
 **$\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\mu$ -äthyloxazol**  $C_{17}H_{15}ON$  1722.  
**Triphenyloxazol**  $C_{21}H_{13}ON$  1722.  
 **$\beta$ -Methyl- $\mu$ -phenyloxazolin**  $C_{16}H_{11}ON$  1260.  
 **$\mu$ -o-Tolyloxazolin**  $C_{10}H_{11}ON$  1289.  
 **$\mu$ -p-Tolyloxazolin**  $C_{10}H_{11}ON$  1290.  
 **$\beta$ -Methyl-( $\mu$ )-o-Tolyloxazolin**  $C_{11}H_{15}ON$  1289.  
 **$\beta$ -Methyl-( $\mu$ )-p-Tolyloxazolin**  $C_{11}H_{15}ON$  1290.

### B. Isoxazolverbindungen.

- Methylisoxazolonimid**  $C_4H_5ON_2$  1009.  
**Acetylmethylisoxazolonimid**  $C_6H_5O_2N_2$  1010.  
**Methyläthylisoxazolonimid**  $C_6H_{10}ON_2$  1010.

- Phenylisoxazolonimid**  $C_8H_5ON_2$  1010.  
**Acetylphenylisoxazolonimid**  $C_{11}H_{10}O_2N_2$  1010.  
**Phenylbromisoxazolon**  $C_8H_5ONBr$  1010.  
**Phenylamidoisoxazolonbromid**  $C_8H_5ONBr_2$  1010.  
**Diisoxazolon**  $C_{10}H_{15}O_2N_2S_2$  aus Dithioacetylaceton 836. 837.  
 **$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylisoxazol- $\beta$ -carbonsäure**  $C_6H_7O_2N$  1496.  
 **$\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylisoxazol- $\beta$ -carbonsäureester**  $C_6H_{11}O_2N$  1496.

### C. Indoxazengruppe.

- Phenylindoxazen**  $C_{18}H_9ON$  1703. 1715. 1716. 1721.

### D. Oxazinderivate.

- Chlor-oxyphenoxazon**  $C_{18}H_9ONCl$  1836.  
**Acetylchlor-oxyphenoxazon**  $C_{14}H_9O_2NCl$  1836.

### E. Oxybiazoline und Oxybiazoline.

- n-Phenyl-phenylimido-oxybiazolin**  $C_{14}H_{11}ON_2$  1723. 1724.  
**n-Phenylmethyl-phenylimido-oxybiazolin**  $C_{15}H_{13}ON_2$  1724.  
**n-Phenyl-phenyl-phenylimido-oxybiazolin**  $C_{20}H_{15}ON_2$  1724.  
 **$\beta$ -Nitrophenylmethyloxybiazolon**  $C_9H_7O_4N_2$  1722. 1723.  
**Dinitrophenylmethyloxybiazolon**  $C_9H_5O_6N_4$  1722.  
**p-Amidophenylmethyloxybiazolon**  $C_9H_7O_2N_2$  1723.  
**Acetyl-p-Amidophenylmethyloxybiazolon**  $C_{11}H_{11}O_2N_2$  1723.  
**Benzoyl-p-Amidophenylmethyloxybiazolon**  $C_{16}H_{15}O_2N_2$  1723.  
**p-Hydrazidophenylmethyloxybiazolon**  $C_{16}H_{15}O_2N_4$  1723.  
**Mono-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid**  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  1723.  
**Sym. Di-p-phenylmethyloxybiazoloncarbamid**  $C_{10}H_{10}O_2N_4$  1723.  
**Mono-p-phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid**  $C_{10}H_{10}O_2N_2S$  1723.  
**Sym. Monophenyl - mono - p - phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid**  $C_{16}H_{14}O_2N_2S$  1723.  
**Sym. Di - p - phenylmethyloxybiazolonthiocarbamid**  $C_{16}H_{14}O_2N_4S$  1723.  
**n-o-Tolylamido-oxybiazolon**  $C_8H_9O_2N_2$  1725.

n-o-Tolylphenyl-oxybiazolon  $C_{15}H_{11}O_2N_2$  1725.

#### F. Azoxazolverbindungen.

Dibenzoylazoxazol  $C_{16}H_{10}O_3N_2$  1499. 1500.

Dibenzoylazoxazoldioxim  $C_{16}H_{12}O_2N_4$  1499. 1500.

Körper  $C_{16}H_{11}O_2N_2$  aus Dibenzoylazoxazoldioxim 1499. 1500.

Dibenzoylazoxazoldihydrason  $C_{22}H_{22}ON_6$  1499. 1501.

#### G. Azoxazinverbindungen.

Diäthyl-oxyazoxazin  $C_7H_{12}O_2N_2$  741.

Diäthylloxynitroazoxazin  $C_7H_{11}O_4N_3$  741.

Diäthyloxyazoxazincarbonsäure  $C_8H_{12}O_4N_2$  741.

Oxyazoxazindicarbonsäureester

$C_8H_9O_6N_2$  739. — n-Acetylderivat 740.

n-Aethyl-oxyazoxazindicarbonsäureester  $C_{11}H_{16}O_6N_2$ . Benzoylderivat 740.

Diäthyloxyazoxazindicarbonsäure  $C_8H_{12}O_4N_2$  741.

Diäthyl-oxyazoxazindicarbonsäureester  $C_{13}H_{20}O_6N_2$  740.

### 4. C-N-S-Ringe.

#### A. Thiazolverbindungen.

$\alpha$ -Phenyl- $\mu$ -s-dibenzylamidothiazol  $C_{22}H_{20}N_2S$  1725. 1726.

$\alpha$ -Methyl- $\mu$ -s-oxythiazol  $C_4H_5ONS$  1726.

Methylmerkaptothiazol  $C_4H_5NS_2$  1725.

Phenylmerkaptothiazol  $C_6H_5NS_2$  1725.

Methylmerkaptothiazolcarbonsäure  $C_5H_5O_2NS_2$  1725.

Methylmerkaptothiazolcarbonsäure-äthylester  $C_7H_9O_2NS_2$  1725.

$\mu$ -Methylthiazolin  $C_4H_7NS$  1288.

o-Tolylthiazolin  $C_{10}H_{11}NS$  1290.

p-Tolylthiazolin  $C_{10}H_{11}NS$  1290.

$\beta$ -Methyl-( $\mu$ )-o-tolylthiazolin  $C_{11}H_{13}NS$  1290.

$\beta$ -Methyl-( $\mu$ )-p-tolylthiazolin  $C_{11}H_{13}NS$  1290.

$\alpha$ -Phenyl-n-benzyl- $\mu$ -s-benzylimidothiazolin  $C_{22}H_{20}N_2S$  1726.

Isothiohydantoin  $C_5H_7ON_2S$  975.

Methylthiohydantoin  $C_6H_9ON_2S$  972.

Diketothiazolidin  $C_3H_5O_4NS$  975.

#### B. Penthiazoline.

$\mu$ -Methylpenthiazolin  $C_5H_9NS$  1288.

$\mu$ -Phenylpenthiazolin  $C_{10}H_{11}NS$  1287.

— Salze 1288.

Phenylpenthiazolinjodmethylat

$C_{11}H_{11}NJS$  1288.

$\mu$ -o-Tolylpenthiazolin  $C_{11}H_{13}NS$  1288.

$\mu$ -p-Tolylpenthiazolin  $C_{11}H_{13}NS$  1288.

$\mu$ -Benzylpenthiazolin  $C_{11}H_{13}NS$  1288.

#### C. Thiobiazolverbindungen.

n-Phenyl-phenylamido-phenylimido-thiobiazolin  $C_{20}H_{16}N_4S$  1724.

Benzolazo-m-phenyl-phenylimido-thiobiazolin  $C_{20}H_{16}N_4S$  1724.

Benzolhydrazo-n-phenyl-phenylimido-thiobiazolin  $C_{20}H_{17}N_5S$  1724.

n-o-Tolylamido-thiobiazolon  $C_9H_9ON_2S$  1725.

n-o-Tolylphenyl- $\psi$ -thiobiazolon

$C_{15}H_{15}ON_2S$  1725.

#### D. Carbamidothiophenole.

Nitrocarbamidothiophenol  $C_7H_4O_3N_2S$  1915.

Nitrocarbamidothiophenoläthyläther  $C_9H_8O_3N_2S$  1915.

Amidocarbamidothiophenol  $C_7H_5ON_2S$  1916.

Cyancarbamidothiophenol  $C_8H_4ON_2S$  1917.

Carbamidothiophenolcarbonsäuremethylester  $C_8H_7O_3NS$  1917.

Aethenyl-2-amido-1-thionaphthol  $C_{12}H_8NS + H_2O$  1918.

#### E. Diazosulfide.

Phenylendiazosulfid  $C_6H_5N_2S$  1913.

Nitrophenylendiazosulfid  $C_6H_5O_2N_2S$  1916.

Amidophenylendiazosulfid  $C_6H_5N_2S$  1916.

Methylphenylendiazosulfinchlorid  $C_7H_7N_2ClS$  1914.

Methylphenylendiazosulfinjodid  $C_7H_7N_2JS$  1913. 1914.

Toluylendiazosulfid  $C_7H_7N_2S$  1914.

Aethylphenylendiazosulfinchlorid  $C_8H_9N_2ClS$  1914.

Aethylphenylendiazosulfinjodid  $C_8H_9N_2JS$  1914.

Methyltoluylendiazosulfinchlorid  $C_8H_9N_2ClS$  1914.

Methyltoluylendiazosulfinjodid  $C_8H_9N_2JS$  1914.

Xylylendiazosulfid  $C_8H_8N_2S$  1914.

Cumylendiazosulfid  $C_9H_{10}N_2S$  1915.

Naphtylendiazosulfid  $C_{10}H_8N_2S$  1918.

Phenylendiazosulfidcarbonsäure  
 $C_7H_4O_2N_2S$  1917.

## 5. Kohlenstoff-Stickstoff-Ringe.

### A. Pyrrolgruppe.

Dimethylacetylpyrrol  $C_8H_{11}ON$  1881.  
 $\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetylpyrrol  $C_8H_{11}ON$  835.  
 $\alpha$ - $\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ - $\beta'$ -diacetylpyrrol  
 $C_{10}H_{13}O_2N$  837. — Salze. Perbromid 838.  
 $\alpha$ - $\beta_1$ -Dimethyl- $\alpha_1$ - $\beta$ -diacetylpyrrol  
 $C_{10}H_{13}O_2N$  1682.  
 $\beta$ - $\beta_1$ -Diacetyl- $\alpha$ -dimethylpyrrol  
 $C_{10}H_{13}O_2N$  1682. 1683.  
 Cinnamyltrimethylpyrrol  $C_{13}H_{15}ON$  836. 1681.  
 $\alpha$ - $\beta_1$ -Dimethyldicinnamylpyrrol  
 $C_{24}H_{21}O_2N$  1682.

### B. Pyridingruppe.

Pyridinchlorjod  $C_5H_5NClJ$  1744.  
 Pyridinacetobrenzcatechin  $C_{18}H_{11}O_3N$  1213. 1448.  
 $\alpha$ - $\alpha_1$ -Picolyl- $\omega$ -trichlor- $\alpha$ -oxypropan  
 $C_9H_{10}ONCl_3$  1756.  
 $\nu$ -Methylvinylpyridin  $C_6H_7N$  1747. 1748.  
 Pentaphenylpyridin  $C_{33}H_{21}N$  1490. 1491.  
 $\beta$ - $\beta$ -Dimethyldipyridyl  $C_{12}H_{12}N_2$  1764. 1765.  
 $\alpha$ -Amidopyridin  $C_5H_5N_2$  1757.  
**Oxyderivate der Pyridine.**  
 n-Methyl- $\alpha$ -pyridon  $C_6H_7ON$  1763.  
 n-Aethyl- $\alpha$ -pyridon  $C_7H_9ON$  1763.  
 Brompseudolutidostyryl  $C_7H_7ONBr$  725.  
 Dibrompseudolutidostyryl  $C_7H_7ONBr_2$  725.  
 Phenylmethylacetylpyridonon  
 $C_{14}H_{13}O_3N$  784.  
 p-Methyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -dioxypyridin  $C_6H_7O_2N$  1759. 1760. 1761.  
 Dibrommethyldioxypyridin  $C_6H_5O_2NBr_2$  1761.  
 Aethyldioxypyridin  $C_7H_7O_2N$  1760. 1761.  
 Körper  $C_{14}H_{14}O_4N_2$  aus Aethyldioxypyridin 1760.  
 Benzoyldioxypyridin  $C_{12}H_{11}O_2N$  1758.  
 Dibenzoyldioxybenzylpyridin  
 $C_{22}H_{15}O_4N$  1758.  
 Chinhydrotetopyridin  $C_5H_5O_3N$  1763.  
**Carboxylderivate der Pyridine.**

$\alpha$ -Pyridinursäure  $C_5H_5O_2N_2$  1747.  
 $\gamma$ -Bromnicotinsäure  $C_6H_4O_2NBr$  1761. 1762.  
 $\alpha'$ -Amidonicotinsäure  $C_6H_5O_2N_2$  1757.  
 Nitroamidonicotinsäure  $C_6H_5O_4N_2$  1757.  
 Citrazinsäure  $C_6H_5O_4N$ . Salze 982. 983.  
 Citrazinamid  $C_6H_5O_2N_2$ . Salze 982.  
 Diacetylcitrazinamid  $C_{10}H_{10}O_4N_2$  982.  
 Trichlorcitrazinsäure  $C_6H_3O_4NCl_3$  983.  
 Tribromcitrazinsäure  $C_6H_3O_4NBr_3$  +  $H_2O$  983.  
 Hydrazochlorcitrazinsäure  $C_{12}H_8O_4N_2Cl$ . Phenylhydrazinsalz 983.  
 Phenylhydrazocitrazinsäure  $C_{12}H_8O_4N_2$ . Na-Salz 983. 1763.  
 $\alpha$ - $\alpha_1$ -Picolylacrylsäure  $C_6H_5O_2N$  1757.  
 $\alpha$ - $\alpha_1$ -Picolyl- $\alpha$ -milchsäure  $C_6H_{11}O_5N$  1757.  
 Pyridyl- $\beta$ - $\gamma$ -dioxymuttersäure  $C_6H_{11}O_5N$  1771.  
 $\alpha$ -Acetopyridin- $\beta$ -carbonsäure  $C_6H_7O_3N$  1804. 1805.  
 Oximanhydrid der  $\alpha$ -Acetopyridin- $\beta$ -carbonsäure  $C_6H_5O_4N_2$  1804.  
 Hydrazonanhydrid der  $\alpha$ -Acetopyridin- $\beta$ -carbonsäure  $C_4H_{11}ON_2$  1804.  
 Oxylutidincarbonsäuremethylester  
 $C_6H_{11}O_3N$  725.  
 Bromoxylutidincarbonsäureäthylester  
 $C_{10}H_{12}O_3NBr$  725.  
 Bromdimethyl- $\alpha$ -pyridoncarbonsäure-äthylester  $C_{10}H_{12}O_3NBr$  774.  
 Oxydimethyl- $\alpha$ -pyridoncarbonsäure-äthylester  $C_{10}H_{12}O_3N$  774.  
 1-4-Phenylpyridoncarbonsäure  
 $C_{12}H_9O_3N$  780. 781.  
 1-4-Phenylpyridoncarbonsäuremethylester  $C_{12}H_{11}O_3N$  781.  
 1-4-Phenylpyridoncarbonsäureamid  
 $C_{12}H_{10}O_3N_2$  781.  
 $\alpha$ - $\alpha'$ -Dioxypyridin- $\beta$ - $\beta'$ -dicarbonsäure-äthylester  $C_{11}H_{13}O_6N$  1741. 1742. 1743.  
 Diacetyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -Dioxypyridin- $\beta$ - $\beta'$ -dicarbonsäureäthylester  $C_{13}H_{17}O_6N$  1741.  
 Pyridylglycerincarbonsäure  $C_6H_5O_4N$  1803.  
 Pyridylglycerincarbonsäurelacton  
 $C_6H_7O_3N$  1803.  
 Methylester des Pyridylglycerincarbonsäurelactons  $C_{10}H_{13}O_3N$  1804.  
 Aethylester des Pyridylglycerincarbonsäurelactons  $C_{11}H_{15}O_3N$  1803.  
 Acetylpyridylglycerincarbonsäurelacton  
 $C_{11}H_{13}O_6N$  1804.  
 Dipyridyl- $\beta$ - $\beta$ -dicarbonsäure  $C_{12}H_8O_4N_2$  1765.

Papaverinsäuremethylester  $C_{18}H_{17}O_7N$  1766.

Methylbetain der Papaverinsäure

$C_{17}H_{15}O_7N + H_2O$  1765. 1766.

Isomeres Methylbetain der Papaverinsäure  $C_{17}H_{15}O_7N$  1765. 1766.

**Hydropyridinderivate.**

$\beta$ -Cyan- $\alpha'$ - $\gamma$ -dimethyl- $\alpha$ -pyridon  $C_8H_8ON_2$  1746.

$\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methyl- $\alpha'$ -dimethyl- $\alpha'$ - $\beta'$ -dihydro- $\alpha$ -pyridon  $C_9H_{12}ON_2$  1745. 1746.

N-Methylcyantrimethyldihydropyridon  $C_{10}H_{14}ON_2$  1745. 1746.

N-Aethylencyantrimethyldihydropyridon  $C_{10}H_{14}ON_2$  1746.

N-Allylcyantrimethyldihydropyridon  $C_{12}H_{16}ON_2$  1745. 1746.

N-Benzylcyantrimethyldihydropyridon  $C_{16}H_{18}ON_2$  1745. 1746.

Tetrahydro- $\alpha$ -pyridon  $C_5H_6ON$  1744. 1745.

Tetrahydro- $\alpha$ -picolin  $C_6H_{11}N$  1750.

Säure  $C_6H_{11}O_2N$  aus  $\alpha$ -Pipicolin 1749.

$\alpha$ -Tropin  $C_8H_{13}ON$  1748.

Base  $C_8H_{13}ON$  aus Hydrotropin 1748.

Piperidinchlorjod  $C_5H_{11}NClJ$  1744.

Piperidinacetobrenzcatechin  $C_{18}H_{17}O_3N$  1213.

Piperidyloxamsäure 976.

$\alpha$ -Piperidinsulfosäure  $C_5H_{11}O_2NS$  1749.

$\beta$ -Methylpiperidin  $C_6H_{13}N$  1752.

$\beta$ -Aethylpiperidin  $C_7H_{15}N$  1752.

n-Methylendiamylendiamin  $C_{11}H_{22}N_2$  115.

$\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ - $\gamma$ -dipiperidyl  $C_{12}H_{24}N_2$  1765.

Acetylconiin  $C_{10}H_{15}ON$  1754.

Benzoylconiin  $C_{15}H_{21}ON$  1754.

Isoconiin  $C_8H_{17}N$  1752. 1753. 1754.

Benzoylisoconiin  $C_{15}H_{21}ON$  1754.

Homoconiin  $C_8H_{19}N$  1754. 1755.

#### C. Indolgruppe.

Pr-1<sup>a</sup>-Allylindol  $C_{11}H_{11}N$  1956.

Pr-1<sup>a</sup>, 2-Allylmethylindol  $C_{12}H_{13}N$  1956.

$\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindol  $C_{20}H_{15}N$  1737. 1739.

n-Methyl- $\alpha$ - $\beta$ -diphenylindol  $C_{21}H_{17}N$  1738.

$\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-o-toluindol  $C_{21}H_{17}N$  1738. 1739.

$\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl-p-toluindol  $C_{21}H_{17}N$  1738. 1739.

$\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -naphtindol  $C_{24}H_{17}N$  1739.

$\alpha$ - $\beta$ -Diphenyl- $\beta$ -naphtindol  $C_{24}H_{17}N$  1738. 1739.

Jahresber. f. Chem. u. s. w. für 1893.

Benzoyldihydromethylketol  $C_{16}H_{13}ON$  1776. 1777.

p-Amidohydromethylketol  $C_9H_{12}N_2$  1776.

Diazoamidodihydromethylketol  $C_{15}H_{15}N_3$  1776.

Hydromethylketol-p-azobenzolsulfosäure  $C_{13}H_{13}O_3N_2S$  1776.

Bis-m-indolon  $C_{16}H_{10}O_2N_2$  1940.

Bisdimethoxyl-m-indolon  $C_{20}H_{18}O_6N_2$  1940.

Pr-1<sup>a</sup>, 2-Allylindolcarbonsäure  $C_{12}H_{11}O_2N$  1956.

Pr-1<sup>a</sup>, 2, 3-Allylmethylindolcarbonsäure  $C_{13}H_{13}O_2N$  1956.

Pr-1<sup>a</sup>, 2, 3-Allylmethylindolcarbonsäureester  $C_{15}H_{17}O_2N$  1956.

Isaphensäure  $C_{16}H_{11}O_3N$  1362.

Bromisaphensäure  $C_{16}H_{10}O_3NBr$  1363.

Chlorisaphensäure  $C_{16}H_{10}O_3NCl$  1363.

Hydroisaphensäure  $C_{16}H_{12}O_3N$  1363.

Indoxylazobenzolsulfosäure

$C_{14}H_{11}O_4N_2S$  1331.

$\alpha$ -Naphtalinindigo  $C_{24}H_{14}O_2N_2$  1333. 1334.

$\beta$ -Naphtalinindigo  $C_{24}H_{14}O_2N_2$  1333. 1334.

#### Anhang: Isoindolgruppe.

Dihydroisoidol  $C_8H_9N$  1837. 1839.

Nitrosodihydroisoidol  $C_8H_9ON_2$  1837.

Methylisoidol  $C_9H_9N$  1838.

1-Methyldihydroisoidol  $C_9H_{11}N$  1838.

Nitroso-1-Methyldihydroisoidol

$C_9H_{10}ON_2$  1838.

#### D. Chinolingroupe.

Chinolinchlorjod  $C_9H_7NClJ$  1744.

Chinolinchloral  $C_{11}H_9ONCl_3$  1714.

Chinolinacetobrenzcatechin  $C_{17}H_{13}O_3N$  1213. 1448.

Chinolinacetopyrogallol  $C_{17}H_{13}O_4N$  1213. 1448.

Chloral-p-Toluchinolin  $C_{12}H_{10}ONCl_3 + H_2O$  1714.

$\alpha$ -Phenylchinolin  $C_{13}H_{11}N$  1778.

Dichinolin  $C_{20}H_{16}N_2$  1809.

Tetramethyldichinolin  $C_{22}H_{20}N_2$  1797.

**Halogen- und Nitroderivate.**

o-Chlorchinolin  $C_9H_8NCl$  1781. 1782.

o-Chlorchinolin-ana-sulfosäure

$C_9H_8O_3NClS + 2H_2O$  1782. 1783.

o-Chlorchinolin-ana-sulfonsäureester

$C_{11}H_{10}O_3NClS$  1783.

m-Chlorchinolin  $C_9H_8NCl$  1785. 1786.

m-Chlorchinolin-o-sulfonsäure

$C_9H_8O_3NClS$  1786.

**m-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid**

$C_9H_5O_2NCl_2S$  1786.

**m-Chlorchinolin-o-sulfamid**

$C_9H_5O_2N_2ClS$  1786.

**ana-Chlorechinolin**  $C_9H_5NCl$  1783. 1784.

**ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäure**

$C_9H_5O_2NClS$  1784.

**ana-Chlorchinolin-o-sulfonsäureester**

$C_{11}H_{10}O_3NClS$  1785.

**ana-Chlorchinolin-o-sulfonchlorid**

$C_9H_5O_2NCl_2S$  1785.

**ana-Chlorchinolin-o-sulfamid**

$C_9H_5O_2N_2ClS$  1785.

**o-m-Dichlorchinolin**  $C_9H_5NCl_2$  1786.

**o-ana-Dichlorchinolin**  $C_9H_5NCl_2$  1782. 1784.

**o-Bromchinolin**  $C_9H_5NBr$  1786. 1787.

**ana-o-Dibromchinolin**  $C_9H_5NBr_2$  1787.

**o-Jodchinolin**  $C_9H_5NJ$  1788. 1789.

**m-Jodchinolin**  $C_9H_5NJ$  1789.

**p-Jodchinolin**  $C_9H_5NJ$  1789.

**ana-Jodchinolin**  $C_9H_5NJ$  1789.

**m-Nitrochinolin**  $C_9H_5O_2N_2$  Salze 1790.

**o-Nitro-m-chlorchinolin**  $C_9H_5O_2N_2Cl$  1785.

**o-Nitro-ana-chlorchinolin**  $C_9H_5O_2N_2Cl$  1783.

**ana-Nitro-o-chlorchinolin**  $C_9H_5O_2N_2Cl$  1782.

**o-Nitro-γ-bromchinolin**  $C_9H_5O_2N_2Br$  1788.

**ana-Nitro-o-bromchinolin**  $C_9H_5O_2N_2Br$  1787.

### **Amidoderivate.**

**m-Amidochinolin**  $C_9H_5N_2$  1790.

**o-Amido-m-chlorchinolin**  $C_9H_7N_2Cl$  1786.

**o-Amido-ana-chlorchinolin**  $C_9H_7N_2Cl$  1784.

**ana-Amido-o-chlorchinolin**  $C_9H_7N_2Cl$  1782.

**o-Chlorchinolin-ana-diazochlorid**

$C_9H_5N_3Cl_2$  1782.

**o-Amido-γ-bromchinolin**  $C_9H_7N_2Br$  1788.

**ana-Amido-o-bromchinolin**  $C_9H_7N_2Br$  1787.

**γ-Amidochinaldin**  $C_{10}H_{10}N_2$  1797.

**Phenylhydrazo-γ-chinaldin**  $C_{16}H_{15}N_3$  1797.

**m-Amido-o-methylchinolin**  $C_{10}H_{10}N_2$  1794. —  $C_{10}H_{10}O_3N_2S + H_2O$  1792.

**Amido-α-γ-dimethylchinolin**  $C_{11}H_{12}N_2 + 2H_2O$  1796.

**Acetamido-α-γ-dimethylchinolin**

$C_{13}H_{14}ON_2$  1796.

**Phenyl-α-γ-dimethylchinolythioharnstoff**  $C_{16}H_{17}N_3S$  1796.

**p-Tolyl-α-γ-dimethylchinolythioharnstoff**  $C_{15}H_{15}N_2S$  1796.

**m-Amido-o-Methylchinaldin**  $C_{11}H_{12}N_2$  1795.

**o-Methyl-m-amidochinaldin-ana-sulfosäure**  $C_{11}H_{12}O_2N_2S + 2H_2O$  1792. 1793.

**Amidophenylchinolin**  $C_{13}H_{12}N_2$  1797.

**γ-Phenylamidochinolin**  $C_{13}H_{12}N_2$  1797.

**o-Amido-py-2-phenyl-py-4-methylchinolin (Isoflavanilin)**  $C_{16}H_{14}N_2$  1868.

**Formyl-o-amido-py-2-phenyl-py-4-methylchinolin**  $C_{17}H_{14}ON_2$  1868.

**α-γ-Dianilidochinolin**  $C_{21}H_{17}N_2$  1797.

### **Oxychinoline.**

**o-Oxychinolinäthoxydhydrat**

$C_{11}H_{13}O_2N + H_2O$  1801.

**o-Oxychinolinbromäthylat**  $C_{11}H_{12}ONBr + 2\frac{1}{2}H_2O$  1800.

**o-Oxychinolinbenzyloxydhydrat**

$C_{16}H_{15}O_2N + H_2O$  1801.

**o-Oxychinolinchlorbenzylat**

$C_{16}H_{14}ONCl + H_2O$  1801.

**ana-Oxychinolin**  $C_9H_7ON$  1801. 1802.

**ana-Oxychinolinmethyloxydhydrat**

$C_{10}H_{11}O_2N + H_2O$  1802.

**n-Methyl-α-chinolon**  $C_{10}H_8ON$  1764.

**n-Aethyl-α-chinolon**  $C_{11}H_{11}ON$  1764.

**p-Aethoxy-ana-Bromchinolin**

$C_{11}H_{10}ONBr$  1799.

**m-Jod-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure (Loretin)**  $C_9H_5O_4NJS$  1802. 1803.

**o-Methoxy-ana-nitrochinolin**  $C_{10}H_8O_3N_2$  1798. 1800.

**p-Aethoxy-ana-Nitrochinolin**

$C_{11}H_{10}O_3N_2$  1799. 1800.

**m-ana-Dinitro-o-oxychinolin**  $C_9H_5O_5N_2$  1802.

**Dinitro-o-Methoxychinolin**  $C_{10}H_7O_5N_2$  1798.

**o-Methoxy-ana-amidochinolin**

$C_{10}H_{10}ON_2$  1798. 1800.

**o-Methoxy-ana-acetylamidochinolin**

$C_{12}H_{12}O_4N_2$  1798. 1800.

**o-Methoxy-ana-benzoylamidochinolin**

$C_{17}H_{14}O_4N_2$  1798.

**o-Methoxy-ana-acetylamidochinolin**

$C_{13}H_{14}O_4N_2$  1799.

**o-Aethoxy-ana-benzoylamidochinolin**

$C_{18}H_{16}O_4N_2$  1798. 1799.

**p-Aethoxy-ana-Amidochinolin**

$C_{11}H_{12}ON_2$  1799. 1800.

**p-Aethoxy-ana-acetylamidochinolin**

$C_{13}H_{14}O_4N_2$  1799. 1800.

**p-Aethoxy-ana-benzoylamidochinolin**

$C_{18}H_{16}O_4N_2$  1799. 1800.

**o-Methoxy-m-ana-dimethyl-γ-hydroxy-**

**chinaldin**  $C_{13}H_{15}O_2N + 2H_2O$  1138.

$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin  $C_{13}H_{11}ON$  1778.  
 $\alpha$ -Aethoxy- $\gamma$ -Phenylamidochinolin  $C_{17}H_{18}ON_2$  1798.  
 Phenylmethyloxychinolin  $C_{16}H_{18}ON$  1870.  
 $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxy-m-toluchinolin  $C_{16}H_{18}ON$  1778.  
 Chinolinphenol  $C_{13}H_{11}ON$  1628.  
 Chinolinphenetol  $C_{17}H_{15}ON$  1628.  
 Dinitrodioxychinolin  $C_9H_5O_2N_2$  1662.  
 $\beta$ -Cyan- $\gamma$ -methylpseudocarbostyryl  $C_{11}H_9ON_2$  1805.  
 $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Ketodihydrochinolin  $C_{10}H_8ON_2$  1805.  
**Chinolin-carbonsäuren.**  
 o-Methyl-m-amidochinolin-ana-carbonsäure  $C_{11}H_{10}O_2N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  1793. 1794.  
 m-Acetamido-o-methylchinolin-ana-carbonsäure  $C_{13}H_{12}O_3N_2$  1794.  
 m-Amido-o-methylchinaldin-ana-carbonsäure  $C_{12}H_{12}O_2N$  1794.  
 m-Acetamido-o-methylchinaldin-ana-carbonsäure  $C_{14}H_{14}O_3N_2$  1794.  
 $\alpha$ -Phenylcinchoninsäurejodmethylat  $C_{17}H_{14}O_2N_2J$  1809.  
 $\alpha$ -Phenylcinchoninsäuremethylbetaïn  $C_{17}H_{18}O_2N$  1809.  
 Chininsäuremethylnitrat  $C_{12}H_{12}O_6N_2$  1808.  
 Chininsäurechlormethylat  $C_{12}H_{12}O_3NCl$  1808.  
 Chininsäurebromäthylat  $C_{13}H_{14}O_3NBr$  1808.  
 Chininsäurebrompropylat  $C_{14}H_{16}O_3NBr$  1808.  
 Chininsäurebrombenzylat  $C_{16}H_{16}O_3NBr$  1808.  
 Chininsäurejodmethylat  $C_{12}H_{12}O_3NJ$  1808.  
 Chininsäuresulfonmethylat  $C_{24}H_{24}O_{10}N_2S$  1808.  
 Chininsäuremethylbetaïn  $C_{12}H_{11}O_3N$  1808.  
 Chininsäurebenzylbetaïn  $C_{16}H_{15}O_3N$  1808.  
 Methylenchininoximsäure  $C_{24}H_{22}O_7N_2$  1808.  
 Benzylidenchininoximsäure  $C_{26}H_{30}O_7N_2$  1808.  
 Chinolinphenetoldicarbonsäure  $C_{19}H_{15}O_3N$  1627. 1628.  
 Chinolinphenetoldicarbonsäureanhydrid  $C_{19}H_{15}O_4N$  1627.  
 Apocinchonoxysäurelacton  $C_{18}H_{15}O_3N$  1626.  
**Hydrochinoline.**

$\alpha$ - $\beta$ -Dimethyltetrahydrochinolin  $C_{11}H_{15}N$  1778.  
 $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyltetrahydrochinolinjodmethylat  $C_{13}H_{20}NJ$  1778.  
 Nitronitroso- $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyltetrahydrochinolin  $C_{11}H_{15}O_3N_2$  1778.  
 $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin  $C_{11}H_{15}N$  1779.  
**Anthrachinolinchinon.**  
 Oxyanthrachinolinchinon  $C_{17}H_4O_3N$  1810.  
 Benzoyloxyanthrachinolinchinon  $C_{24}H_{18}O_4N$  1810.  
 Trioxanthrachinolinchinon  $C_{17}H_6O_3N$  1810.  
 Tetraoxanthrachinolinchinon  $C_{17}H_2O_6N$  1811.  
 Pentaoxanthrachinolinchinon  $C_{17}H_2O_7N$  1811.  
 Pentabenzoylpentaoxanthrachinolinchinon  $C_{55}H_{20}O_{18}N$  1811.

#### E. Isochinolingruppe.

B- $\alpha$ -Bromisochinolin  $C_9H_8NBr$  1833.  
 B- $\alpha$ -Bromisochinolinjodmethylat  $C_{10}H_8NBrJ$  1833.  
 7- $\alpha$ -Nitroisochinolin  $C_9H_6O_2N_2$  1833. 1834.  
 7- $\alpha$ -Nitroisochinolinchlormethylat  $C_{10}H_8O_2N_2Cl$  1832.  
 7- $\alpha$ -Nitroisochinolinjodmethylat  $C_{10}H_8O_2N_2J$  1832. 1835.  
 Nitro- $\alpha$ -bromisochinolin  $C_9H_8O_2N_2Br$  1833.  
 Dinitroisochinolin  $C_9H_6O_4N_2$  1833.  
 Dinitroisochinolinjodmethylat  $C_{10}H_8O_4N_2J$  1833.  
 B- $\alpha$ -Amidoisochinolin  $C_9H_8N_2$  1833. 1835.  
 Chloroxyisochinolin  $C_9H_6ONCl$  1835.  
 n-Methylisochinolin  $C_{10}H_8ON$  1764.  
 n-Methylnitroisochinolin  $C_{10}H_8O_3N_2$  1764.  
 B-1, 2, 3-Triox-4-Methylisochinolin  $C_{10}H_8O_4N$  1832.  
 $\alpha$ -Methyldihydroisochinolin  $C_{10}H_{11}N$  1831.  
 $\alpha$ -Phenyldihydroisochinolin  $C_{15}H_{13}N$  1831.  
 Hydroisocarbostyryl (Dihydroisochinolin)  $C_9H_9ON$  1828.  
 Acetylhydroisocarbostyryl  $C_{11}H_{11}O_2N$  1828.  
 Benzoylhydroisocarbostyryl  $C_{16}H_{13}O_2N$  1828.  
 Tetrahydroisochinolin  $C_9H_{11}N$  1825. 1826. 1829.  
 Nitrosotetrahydroisochinolin  $C_9H_{10}ON_2$  1826.

Methyltetrahydroisochinolinjodmethylat  $C_{11}H_{10}N_2J$  1829.  
 Acetyltetrahydroisochinolin  $C_{11}H_{10}ON$  1827.  
 Benzoyltetrahydroisochinolin  $C_{16}H_{13}ON$  1827.  
 Tetrahydroisochinolylharnstoff  $C_{10}H_{12}ON_2$  1827.  
 Phenyltetrahydroisochinolylharnstoff  $C_{16}H_{14}ON_2$  1827.  
 Tetrahydroisochinolindithiocarbaminsaures Tetrahydroisochinolin  $C_{10}H_{12}N_2S_2$  1826. 1827.  
 Phenyltetrahydroisochinolythioharnstoff  $C_{16}H_{14}N_2S$  1827.  
 Diazoamidobenzoltetrahydroisochinolin  $C_{15}H_{14}N_4$  1826.  
 Methyltetrahydroisochinolin  $C_{10}H_{10}N$  1829.

## F. Acridingruppe.

m-s-Chloracridin  $C_{18}H_9NCl$  1816. 1817.  
 Acridon  $C_{18}H_9ON$  1816.  
 n-Methylacridon  $C_{19}H_{11}ON$  1816.  
 n-Aethylacridon  $C_{19}H_{13}ON$  1816.  
 Biacridonyl  $C_{26}H_{16}O_2N_2$  1817.  
 Phenylacridin  $C_{19}H_{13}N$  1818.  
 Base  $C_{12}H_{13}N_2$  aus Diamidophenylacridin und Formaldehyd 1250.  
 Hexamethyltriamidophenylacridin (Bubifucsin)  $C_{23}H_{22}N_4$  1818. 1819.  
 Octomethyltetramidophenylacridin  $C_{27}H_{22}N_4$  1819.  
 Phenonaphhtacridin  $C_{17}H_{11}N$  1821.  
 Dihydrophenonaphhtacridin  $C_{17}H_{13}N$  1343.  
 m-s-Chlorphenonaphhtacridin  $C_{17}H_{10}NCl$  1820.  
 β-Naphtalidomesophenylphennaphhtacridin  $C_{23}H_{22}N_2$  1814.  
 Phenonaphhtacridon  $C_{17}H_{11}ON$  1820.  
 n-Aethylphenonaphhtacridon  $C_{19}H_{13}ON$  1820.  
 n-Benzylphenonaphhtacridon  $C_{24}H_{17}ON$  1820.

## Anhang.

Tetrahydrocarbazon  $C_{12}H_{13}N$  1735. 1736.  
 Diphenylenimidoketon (Carbazocridon)  $C_{13}H_7ON$  1817.  
 Acetylcarbazocridon  $C_{15}H_9O_2N$  1818.  
 Nitrosocarbazocridon  $C_{15}H_9O_2N$  1818.  
 Phenanthridinmethoxyhydroxyd  $C_{14}H_{13}ON$  1823.  
 Phenanthridinäthylhydroxyd  $C_{15}H_{15}ON$  1823.

Phenanthridinjodäthylat  $C_{15}H_{14}NJ$  1823.  
 m-s-Chlorphenanthridin  $C_{15}H_9NCl$  1822.  
 Phenanthridon  $C_{15}H_9ON$  1821. 1822. 1823.  
 n-Methylphenanthridon  $C_{16}H_{11}ON$  1822. 1823.  
 Aethylphenanthridon  $C_{16}H_{13}ON$  1822. 1823.  
 Benzylphenanthridon  $C_{20}H_{15}ON$  1822. 1823.

## G. Pyrazolgruppe.

Pyrazol  $C_4H_4N_2$  1685.  
 Monobrompyrazol  $C_4H_3N_2Br$  1685.  
 Monojodpyrazol  $C_4H_3N_2J$  1685.  
 Nitropyrazol  $C_4H_4O_2N_2$  1685.  
 1-Methylpyrazol  $C_5H_6N_2$  1685. 1686.  
 1-Methylpyrazoljodmethylat  $C_5H_6N_2J$  1685.  
 3, 5-Dimethylpyrazol  $C_6H_8N_2$  1688.  
 4-Benzoyl-3, 5-dimethylpyrazol  $C_{15}H_{12}ON_2 + 2H_2O$  1688.  
 1, 4-Dibenzoyl-3, 5-Dimethylpyrazol  $C_{18}H_{16}O_2N_2$  1688.  
 Phenylpyrazole.  
 1-Phenylpyrazoljodmethylat  $C_{10}H_{11}N_2J$  1689.  
 Chlorphenylpyrazol  $C_9H_7N_2Cl$  1689.  
 3-Phenylpyrazol  $C_9H_7N_2$  1687.  
 3-Benzoylphenylpyrazol  $C_{16}H_{12}ON_2$  1687.  
 4-Phenylpyrazol  $C_9H_7N_2$  1687.  
 1-Penyl-4-methylpyrazol  $C_{10}H_{10}N_2$  1689.  
 1-Phenyl-4-methylpyrazoljodmethylat  $C_{11}H_{11}N_2J$  1689.  
 1-Phenyldimethylpyrazol  $C_{11}H_{12}N_2$  1692.  
 4-Benzoyl-1-phenyl-3, 5-dimethylpyrazol  $C_{18}H_{16}ON_2$  1688.  
 1-Phenyläthylmethylpyrazol  $C_{13}H_{14}N_2$  1689. 1690.  
 1, 3-Diphenylpyrazol  $C_{15}H_{12}N_2$  1690.  
 1, 5-Diphenylpyrazol  $C_{15}H_{12}N_2$  1690. 1695.  
 3, 5-Diphenylpyrazol  $C_{15}H_{12}N_2$  1687. 1688.  
 1, 4, 5-Triphenylpyrazol  $C_{21}H_{16}N_2$  1691.  
 Pyrazolderivat  $C_{22}H_{22}N_4S_2$  aus Dithiodiacetylaceton 837.  
 Pyrazolcarbonsäuren.  
 Pyrazolcarbonsäure  $C_4H_4O_2N_2$  1686.  
 Pyrazol-4-monocarbonsäure  $C_5H_4O_4N_2$  1685.  
 1-Phenyl-3-methyl-4-pyrazolcarbonsäure  $C_{11}H_{10}O_4N_2$  1692.  
 1-Phenyl-4-methyl-3-pyrazolcarbonsäure  $C_{11}H_{10}O_4N_2$  1693.

- 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure  $C_{11}H_{10}O_3N_2$  1691.
- 1-o-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure  $C_{17}H_{14}O_3N_2$  1691.
- o-Tolylazo-1-o-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure  $C_{24}H_{20}O_3N_4$  1691.
- 1-p-Tolyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure  $C_{17}H_{14}O_3N_2$  1691.
- 1, 4, 5-Triphenylpyrazol-3-carbonsäure  $C_{22}H_{16}O_3N_2$  1691.
- Pyrazol-3, 5-dicarbonssäure  $C_5H_4O_4N_2$  +  $H_2O$  1686. 1696.
- Pyrazol-3, 5-dicarbonssäuredimethylester  $C_7H_8O_4N_2$  1686.
- 1-Phenyl-3, 4-pyrazoldicarbonssäure  $C_{11}H_8O_4N_2$  1693.
- 1-Phenyl-3, 4-pyrazoldicarbonssäureäthylester  $C_{13}H_{10}O_4N_2$  1693.
- 1-Phenyl-3, 5-pyrazoldicarbonssäure  $C_{11}H_8O_4N_2$  1693.
- 1-Phenyl-3-5-pyrazoldicarbonssäuremethylester  $C_{13}H_{12}O_4N_2$  1693.
- 1-Phenyl-4, 5-pyrazoldicarbonssäure  $C_{11}H_8O_4N_2$  1693.
- 1-Phenyl-4, 5-pyrazoldicarbonssäuremethylester  $C_{13}H_{12}O_4N_2$  1693.
- 3-Phenylpyrazoldicarbonssäure  $C_{11}H_8O_4N_2$  1687.
- 4-Phenylpyrazol-3, 5-dicarbonssäure  $C_{11}H_8O_4N_2$  1687.
- Pyrazol-3, 4, 5-tricarbonssäure  $C_6H_4O_6N_2$  +  $2 H_2O$  1684.
- Pyrazol-3, 4, 5-tricarbonssäuremethylester  $C_8H_{10}O_6N_2$  1684.
- Pyrazolinderivate.**
- 1-Phenyl-3-methylpyrazolin  $C_{10}H_{12}N_2$  1695.
- Base  $C_{10}H_{22}N_4$  aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolin 1689.
- 1-Phenyl-3, 4-dimethylpyrazolin  $C_{11}H_{14}N_2$  1690.
- 1, 3-Diphenylpyrazolin  $C_{15}H_{14}N_2$  1690.
- 1, 5-Diphenylpyrazolin  $C_{15}H_{14}N_2$  1690.
- Pyrazolin-3, 5-dicarbonssäure  $C_5H_4O_4N_2$  1686.
- Pyrazolin-3, 5-dicarbonssäuremethylester  $C_7H_{10}O_4N_2$  1686.
- Pyrazolin-3, 5-dicarbonssäureäthylester  $C_9H_{14}O_4N_2$  1686.
- 4-Phenylpyrazolin-3, 5-dicarbonssäure  $C_{11}H_{10}O_4N_2$  1687.
- 4-Phenylpyrazolin-3, 5-dicarbonssäuremethylester  $C_{13}H_{14}O_4N_2$  1687.
- 4-Phenylpyrazolin-3, 5-dicarbonssäureäthylester  $C_{15}H_{18}O_4N_2$  1687.
- Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonssäure  $C_6H_4O_6N_2$  1686. 1687.
- Pyrazolintricarbonssäuredimethylestermonamid  $C_8H_{11}O_6N_2$  1687.
- Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonssäuremethylester  $C_9H_{13}O_6N_2$  1686.
- Pyrazolonderivate.**
- Phenylmethylpyrazolone  $C_{10}H_{10}ON_2$  1698. 1699. 1700.
- Dichlormethylphenylpyrazolon  $C_{10}H_8ON_2Cl_2$  1700.
- p-Methoxyphenylmethylpyrazolon  $C_{11}H_{12}O_2N_2$  1702.
- p-Aethoxyphenylmethylpyrazolon  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  1701. 1702.
- Oxyäthylmethylphenylpyrazolon  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  1700.
- Dimethylphenylpyrazolon  $C_{11}H_{12}ON_2$  1700.
- Dihydrodimethylphenylpyrazolon  $C_{11}H_{14}ON_2$  1702.
- p-Methoxyphenyldimethylpyrazolon  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  1702.
- Nitrosomethoxyphenyldimethylpyrazolon  $C_{12}H_{14}O_3N_2$  1702.
- Körper  $C_{11}H_{15}O_2N_2Cl_2$  aus Antipyrin und Chlorkalk 1700.
- Amidoantipyrin  $C_{11}H_{15}ON_2$  1700.
- Acetamidoantipyrin  $C_{12}H_{15}O_2N_2$  1700.
- Benzylidenamidoantipyrin  $C_{15}H_{17}ON_2$  1700.
- p-Aethoxyantipyrin  $C_{12}H_{16}O_2N_2$  1701. 1702.
- Dihydro-p-äthoxyantipyrin  $C_{12}H_{18}O_2N_2$  1701. 1702.
- p-Tolylantipyrin  $C_{13}H_{18}ON_2$  1695.
- 1, 5-Diphenylpyrazolon  $C_{15}H_{12}ON_2$  1695.
- 1, 5-Diphenyl-2-methyl-3-pyrazolon  $C_{16}H_{14}ON_2$  1695.
- Camphopyrazolon  $C_{17}H_{20}ON_2$  1702.
- Pyrazolon-2-carbonsäure  $C_4H_4O_5N_2$  1693.
- Pyrazolon-3-carbonsäuremethylester  $C_5H_6O_5N_2$  1693.
- Pyrazolon-3-carbonsäureäthylester  $C_6H_8O_5N_2$  1693.
- Pyrazolon-3-carbonsäureamid  $C_6H_7O_5N_2$  1694.
- 4-Isonitrosopyrazolon-3-carbonsäure  $C_6H_7O_5N_2$  1693.
- 4-Isonitrosopyrazolon-3-carbonsäuremethylester  $C_7H_9O_5N_2$  1693.
- 4-Isonitrosopyrazolon-3-carbonsäureäthylester  $C_8H_9O_5N_2$  1693.
- Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazid  $C_6H_6O_5N_4$  1694.
- 4-Hydrazipyrazolon-3-carbonylhydrazin  $C_6H_6O_5N_6$  1694.
- Lactam der 4-Hydrazipyrazoloncarbonssäure  $C_4H_4O_2N_4$  1694.



Pyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin  
 $C_{11}H_{10}O_2N_4$  1694.

4-Azobenzolpyrazolon-3-carbonsäure  
 $C_{10}H_8O_2N_4$  1693.

4-Azobenzolpyrazolon-3-carbonsäuremethylester  
 $C_{11}H_{10}O_2N_4$  1693.

4-Azobenzolpyrazolon-3-carbonsäureäthylester  
 $C_{12}H_{12}O_2N_4$  1693.

4-Benzalpyrazolon-3-carbonsäure  
 $C_{11}H_8O_2N_4$  1693. 1694.

4-Benzalpyrazolon-3-carbonsäuremethylester  
 $C_{12}H_{10}O_2N_4$  1694.

4-Benzalpyrazolon-3-carbonsäureäthylester  
 $C_{13}H_{12}O_2N_4$  1694.

4-Benzalpyrazolon-3-carbonylbenzalhydrazin  
 $C_{18}H_{14}O_2N_4$  1694.

Benzalazipyrazoloncarbonylbenzalhydrazin  
 $C_{18}H_{14}O_2N_4$  1694.

1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure  
 $C_{10}H_8O_2N_4$  1695.

Phenylpyrazoloncarbonylsäureester  
 $C_{12}H_{12}O_2N_4$  738. 1698. 1759.

Phenylmethylpyrazoloncarbonylsäure  
 $C_{11}H_{10}O_2N_4$  1698.

Phenylmethylpyrazoloncarbonylsäureester  
 $C_{12}H_{12}O_2N_4$  1698.

p-Aethoxyphenylmethylpyrazoloncarbonylsäure  
 $C_{13}H_{14}O_2N_4$  1701.

**Pyrazolidinderivate.**

Phenylpyrazolidin  
 $C_9H_{11}N_2$  1691.

Acetylphenylpyrazolidin  
 $C_{11}H_{11}ON_2$  1692.

Benzoylphenylpyrazolidin  
 $C_{16}H_{15}ON_2$  1692.

Benzylidenphenylpyrazolidin  
 $C_{16}H_{15}N_2$  1692.

1-Phenyl-2-methylpyrazolidin  
 $C_{10}H_{14}N_2$  1692.

1-Phenyl-3-methylpyrazolidin  
 $C_{10}H_{14}N_2$  1695.

1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolidin  
 1690.

Diphenylpyrazolidinsemicarbazid  
 $C_{16}H_{15}ON_3$  1692.

Diphenylpyrazolidinthiosemicarbazid  
 $C_{16}H_{17}N_3S$  1692.

1-Phenyl-2-benzylpyrazolidin  
 $C_{16}H_{16}N_2$  1692.

Dihydropyrazolon (Pyrazolidon)  
 $C_5H_8ON_2$  1694.

1-Phenyl-5-pyrazolidon  
 $C_9H_{10}ON_2$  1695.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon  
 $C_{10}H_{12}ON_2$  1695.

Nitroso-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon  
 $C_{10}H_{11}O_2N_3$  1695.

Acetyl-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon  
 $C_{12}H_{14}O_2N_2$  1695.

Benzoyl-1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon  
 $C_{17}H_{16}O_2N_2$  1695.

p-Aethoxyphenylmethylpyrazolidon  
 $C_{18}H_{18}O_2N_2$  1701.

1-Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure  
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$  1695.

#### Anhang.

Methylimidazol (Methylglyoxalin)  
 $C_4H_6N_2$  954.

Methylimidazolyl- $\mu$ -mercaptan  
 $C_4H_6N_2S$  954.

#### H. Pyrazingruppe.

**Pyrasin**  
 $C_4H_4N_2$  1871. 1875.

Dimethylpyrazin  
 $C_6H_8N_2$ . Salze 925. 954. 955.

3,5-Dimethylpyrazin  
 $C_8H_{12}N_2$  1871. 1872. 1875.

2,5-Dimethyl-3-äthylpyrazin  
 $C_8H_{12}N_2$  1872.

2,3-Diphenylpyrazin  
 $C_{16}H_{12}N_2$  1881.

2,5-Diphenylpyrazin  
 $C_{16}H_{12}N_2$  1885. 1887.

2,6-Diphenylpyrazin  
 $C_{16}H_{12}N_2$  1885. 1888.

2,3-Dimethoxyphenylpyrazin  
 $C_{16}H_{14}O_2N_2$  1882.

2,3-Diphenyl-5-methylpyrazin  
 $C_{17}H_{14}N_2$  1876.

Methylisopropylphenanthrapiazin  
 $C_{20}H_{18}N_4$  1877. 1878.

Methylisopropylphenanthramethylpyrazin  
 $C_{21}H_{20}N_4$  1879.

Chrysopiazin  
 $C_{20}H_{12}N_2$  1878.

Chrysomethylpyrazin  
 $C_{21}H_{14}N_2$  1879.

2,6-Diphenyl-5-benzylpyrazin  
 $C_{22}H_{18}N_2$  1885. 1889.

Tetraphenylpyrazin  
 $C_{28}H_{20}N_2$  1890.

2,6-Diphenyl-3,5-dibenzylpyrazin  
 $C_{20}H_{24}N_2$  1885. 1889.

Tetraphenyldipiazin  
 $C_{22}H_{24}N_4$  1881.

**Pyrazincarbonsäuren.**

Pyrazincarbonsäure  
 $C_5H_4O_2N_2$  1873. 1874.

2-Methylpyrazin-5-carbonsäure  
 $C_6H_6O_2N_2$  1874.

2,5-Dimethylpyrazin-3-carbonsäure  
 $C_7H_8O_2N_2$  1874.

2,3-Diphenylpiazincarbonsäure  
 $C_{17}H_{12}O_2N_2$  1883.

2,3-Diphenylpiazincarbonsäuremethylester  
 $C_{18}H_{14}O_2N_2$  1883.

2,3-Diphenylpiazincarbonsäureäthylester  
 $C_{19}H_{16}O_2N_2$  1883.

2,3-Diphenylpiazincarbonsäureamid  
 $C_{17}H_{16}ON_2$  1882. 1883.

2,3-Dimethoxyphenylpiazincarbonsäure  
 $C_{19}H_{16}O_4N_2$  1884.

2, 3-Dimethoxyphenylpiazincarbon-  
säureamid  $C_{19}H_{17}O_5N_3$  1884.

Pyrazin - 2, 5-dicarbonssäure  $C_6H_4O_4N_2$   
1874.

Pyrazintricarbonssäure  $C_7H_4O_6N_2$  1874.

Pyrazintetracarbonssäure  $C_8H_4O_8N_2$   
1874.

### Dihydropyrazine.

Dibenzolsulfohydroaldin  $C_{16}H_{14}O_4N_2S_2$   
1090.

1, 4-Dihydrophenanthropiazin  $C_{18}H_{12}N_2$   
1876. 1877.

1, 4-Dihydro-2, 3-diphenylpiazin  $C_{16}H_{14}N_2$   
1879. 1880.

Diacetyl-1, 4-dihydro-2, 3-diphenylpiazin  
 $C_{20}H_{18}O_2N_2$  1880.

Dibenzoyl-1, 4-dihydro-2, 3-diphenylpi-  
azin  $C_{20}H_{18}O_2N_2$  1880.

Dibenzoyl-1, 4-dihydrodimethoxyphenyl-  
piazin  $C_{22}H_{20}O_4N_2$  1882.

Blausäureadditionsproduct des 5, 6-Di-  
hydro-2, 3-diphenylpiazins  $C_{18}H_{16}N_4$   
1880.

5, 6-Dihydro-2, 3-dimethoxyphenylpiazin  
 $C_{18}H_{18}O_2N_2$  1881. 1882.

1, 4-Dihydrochrysopiazin  $C_{20}H_{14}N_2$   
1878.

1, 4-Dihydromethylisopropylphenanthra-  
piazin  $C_{20}H_{20}N_2$  1877.

1, 4-Dihydromethylisopropylphenanthra-  
methylpiazin  $C_{21}H_{22}N_2$  1878.

2, 6-Diphenyl-4-benzylidihydropiazin  
 $C_{22}H_{20}N_2$  1885. 1888. 1890.

1, 2, 6-Triphenyl-4-benzylidihydropiazin  
 $C_{26}H_{24}N_2$  1885. 1890.

1, 4-Dibenzyl-2, 5-diphenyldihydropiazin  
 $C_{20}H_{20}N_2$  1884. 1886.

1, 4-Dibenzyl-2, 6-diphenyldihydropiazin  
 $C_{20}H_{20}N_2$  1885. 1888. 1889.

Triphenyltetrahydropyrazin  $C_{22}H_{20}N_2$   
1891.

### Piperazine.

Dibenzoldisulfonpiperazid  $C_{16}H_{18}O_4N_4S_2$   
1090.

2, 5-Dimethylpiperazin  $C_8H_{14}N_2$ . Salze  
924. 925.

$\alpha$ -2, 5-Dimethylpiperazin  $C_8H_{14}N_2$  1872.

$\alpha$ -Dinitrosodimethylpiperazin  $C_8H_{12}O_2N_4$   
1872.

$\alpha$ -Dibenzoyldimethylpiperazin

$C_{20}H_{22}O_2N_4$  1872.

$\alpha$ -Dimethylpiperazyldihydrazin  $C_8H_{16}N_4$   
1872.

$\beta$ -Dimethylpiperazin  $C_8H_{14}N_2$  1872.

1873.

$\beta$ -Dinitrosodimethylpiperazin  $C_8H_{12}O_2N_4$   
1873.

### $\beta$ -Dibenzoyldimethylpiperazin

$C_{20}H_{22}O_2N_2$  1873.

$\alpha$ -Tetramethylpiperazin  $C_8H_{18}N_2$  1873.

$\alpha$ -Dinitrosotetramethylpiperazin

$C_8H_{16}O_2N_2$  1873.

$\alpha$ -Dibenzoyltetramethylpiperazin

$C_{22}H_{26}O_2N_2$  1873.

$\beta$ -Tetramethylpiperazin  $C_8H_{18}N_2$  1873.

$\beta$ -Dinitrosotetramethylpiperazin

$C_8H_{16}O_2N_2$  1873.

$\beta$ -Dibenzoyltetramethylpiperazin

$C_{22}H_{26}O_2N_2$  1873.

$\gamma$ -Tetramethylpiperazin  $C_8H_{18}N_2$  1873.

$\gamma$ -Dinitrosotetramethylpiperazin

$C_8H_{16}O_2N_2$  1873.

2, 5-Dimethyl-3-äthylpiperazin  $C_9H_{18}N_2$   
1873.

Dinitrosodimethyläthylpiperazin

$C_9H_{16}O_2N_4$  1873.

Triphenylpiperazin  $C_{22}H_{22}N_2$  1891. 1892.

### Acipiazine.

$\alpha$ - $\gamma$ -Diphenyldiacipiazin  $C_{16}H_{12}O_2N_2$   
1874.

$\alpha$ - $\gamma$ -Di-o-tolyldiacipiazin  $C_{18}H_{16}O_2N_2$   
1875.

Di-o-tolyltetraacipiazin  $C_{18}H_{14}O_4N_2$   
1875.

Anhang: Pyridazonon, Miazine,  
Hippuroflavin, Indazole.

### Pyridazonon $C_6H_5ON_2$ 1892.

Pyridazonon-3-carbonsäure  $C_8H_5O_3N_2$   
1892.

Pyridazonon-3-carbonsäureester

$C_7H_{10}O_3N_2$  1892.

Pyridazonon-3-carbonsäurehydrazid

$C_8H_5O_3N_4$  1892.

### Miazine.

Miazin  $C_{10}H_{12}N_2$  aus Acetyl-o-amido-  
 $\alpha$ -phenyläthylamin 1867.

Phenyldichlormiazin  $C_{10}H_8N_2Cl_2$  1841.  
1842.

Phenyldiamidomiazin  $C_{10}H_{10}N_4$  1841.  
1842.

Phenyluracil (Phenyldiooxymiazin)

$C_{10}H_8O_2N_2$  1841. 1842.

Phenylimidouracil  $C_{10}H_8ON_2$  1842.

Acetylphenylimidouracil  $C_{12}H_{11}O_2N_3$   
1842.

Phenylthiouracil (Phenylthiooxymiazin)

$C_{10}H_8ON_2S$  1841. 1842.

### Pyrimidine.

Furyldimethylpyrimidin  $C_{10}H_{10}ON_2$   
1866.

Phenyldimethylpyrimidin  $C_{12}H_{12}N_2$  1866.

p-Tolyldimethylpyrimidin  $C_{13}H_{14}N_2$   
1866.

Benzyl dimethylpyrimidin  $C_{13}H_{14}N_2$  1866.  
 $\beta$ -Naphthyl dimethylpyrimidin  $C_{16}H_{14}N_2$  1866.

Phenyltetrahydropyrimidin  $C_{10}H_{11}N_2$  1866.

**Hippuroflavin**  $C_{18}H_{10}O_4N_2$  1263. 1264.  
 Verbindung  $C_{90}H_{22}O_6N_2$  aus Hippuroflavin und Phenol 1264.

Anilidohippuroflavin  $C_{24}H_{17}O_4N_2$  1264.

Dianilidohippuroflavin  $C_{30}H_{22}O_4N_4$  1264.

Dihydrodianilidohippuroflavin

$C_{30}H_{24}O_4N_4$  1265.

Säure  $C_{30}H_{24}O_5N_4$  aus Dianilidohippuroflavin und KOH 1264.

Dihydrodi-o-toluidohippuroflavin

$C_{32}H_{28}O_4N_4$  1265.

**Indazol**  $C_7H_5N_2$  1697.

n-Methylindazol  $C_8H_5N_2$  1697.

p-Methylindazol  $C_8H_5N_2$  1697.

Indazolcarbonsäure  $C_8H_5O_2N_2$  1696. 1697.

p-Methylindazolcarbonsäure  $C_9H_5O_2N_2$  1697.

# I. Benzimidazole.

Benzimidazolchloral  $C_6H_7ON_2Cl_3 + H_2O$  1714.

$\beta$ -Benzoylbenzimidazol  $C_{14}H_{10}ON_2$  1713.

Nitrobenzimidazol  $C_7H_5O_2N_2$  1703. 1711. 1712.

Phthalon des m-Methylbenzimidazols  $C_{16}H_{10}O_2N_2$  1708.

Dimethylbenzimidazole  $C_9H_{10}N_2$  1150.

m,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Acetylbenzimidazol

$C_{11}H_{12}ON_2$  1705.

$\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazolchloral

$C_{11}H_{11}ON_2Cl_3$  1714.

$\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol- $\beta$ -glycin-

äthyläther  $C_{18}H_{16}O_2N_2$  1704.

Phthalon des  $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazols

$C_{17}H_{12}O_2N_2$  1708.

$\alpha$ , m-Dimethyl- $\beta$ -Chlorbenzimidazol

$C_8H_5N_2Cl$  1705.

Chlor- $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol

$C_8H_5N_2Cl$  1705.

Dichlor- $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol

$C_8H_5N_2Cl_2$  1705. 1706.

Chlor- $\alpha$ , m-Dimethyl- $\beta$ -Chlorbenzimid-

azol  $C_8H_5N_2Cl_2$  1705.

Dichlor- $\alpha$ , m-Dimethyl- $\beta$ -Chlorbenzimid-

azol  $C_8H_5N_2Cl_2$  1706.

Trichlor- $\alpha$ , m-Dimethylbenzimidazol

$C_8H_7N_2Cl_3$  1706.

Trichlor- $\alpha$ , m-Dimethyl- $\beta$ -chlorbenz-

imidazol  $C_8H_5N_2Cl_3$  1706.

Trimethylbenzimidazol  $C_{10}H_{12}N_2$  1150.

Propylbenzimidazol  $C_{10}H_{12}N_2$  1157.

Dimethyläthylbenzimidazole  $C_{11}H_{14}N_2$  1152.

Nitrobutylbenzimidazol  $C_{11}H_{13}O_2N_2$  1191.

Nitromethylbutylbenzimidazol

$C_{15}H_{15}O_2N_2$  1191.

Benzimidazolderivat  $C_{19}H_{15}O_2N_2$  aus o-Phenylendiamin und Traubenzucker 1158.

$\alpha$ -Phenylbenzimidazol  $C_{13}H_{10}N_2$  1703. 1712.

p-Diamidophenylbenzimidazol  $C_{13}H_{11}N_4$  1715.

$\alpha$ -Phenyl-m-Methylbenzimidazol

$C_{14}H_{13}N_2$  1712.

Amidomethylphenylbenzimidazole

$C_{14}H_{13}N_2$  1162.

Dimethylphenylbenzimidazol  $C_{15}H_{11}N_2$  1151.

Dimethylmononitrophenylbenzimidazole  $C_{15}H_{11}O_2N_2$  1151.

Amidodimethylphenylbenzimidazol  $C_{15}H_{13}N_2$  1163.

Oxydimethylphenylbenzimidazol

$C_{15}H_{14}ON_2$  1151.

m-Methyl- $\alpha$ -Benzylidenmethylbenzimidazol  $C_{16}H_{14}N_2$  1707.

Methyläthylphenylbenzimidazol

$C_{16}H_{16}N_2$  1152.

Nitromethyläthylphenylbenzimidazole

$C_{16}H_{15}O_2N_2$  1153.

Dimethylbenzylbenzimidazol  $C_{16}H_{16}N_2$  1147.

$\alpha$ , m-Dimethyl- $\beta$ -Benzylbenzimidazol

$C_{16}H_{16}N_2$  1704.

Oxymethyläthylphenylbenzimidazol

$C_{16}H_{16}ON_2$  1153.

Methenyldi-p-tolyltriamidotoluol

$C_{22}H_{21}N_3$  1512.

Aethenyldi-p-tolyltriamidotoluol

$C_{22}H_{23}N_3$  1513.

Methyläthylphenyloxydihydronaphthimidazol  $C_{20}H_{20}ON_2$  1149.

Aethylidiphenyldihydronaphthimidazol

$C_{22}H_{23}N_2$  1149.

**Benzimidazolcarbonsäuren.**

m-Benzimidazolcarbonsäure  $C_8H_5O_2N_2$  1709.

$\alpha$ -Methyl-m-Benzimidazolcarbonsäure  $C_9H_5O_2N_2$  1709. 1710.

Phthalon des  $\alpha$ -Methyl-m-Carboxylbenzimidazols  $C_{17}H_{10}O_4N_2$  1708.

m-Methyl- $\alpha$ -Benzimidazolcarbonsäure  $C_9H_5O_2N_2$  1709. 1710.

$\alpha$ ,  $\beta$ -Imidazoldicarbonsäure  $C_8H_4O_4N_2$  1710. 1711.

$\alpha$ , m-Benzimidazoldicarbonsäure

$C_9H_4O_4N_2$  1710.

## K. Phtalazingruppe.

- Phtalasin**  $C_8H_6N_2$  1839.  
**Tetrahydroptalazin**  $C_8H_{10}N_2$  1840.  
**Dibenzoyltetrahydroptalazin**  
 $C_{22}H_{18}O_2N_2$  1840.  
 Körper  $C_8H_8O_2N_2$  aus Tetrahydro-  
 phtalazin 1840.  
 Körper  $C_8H_8ON_2$  aus Tetrahydro-  
 phtalazin 1840.  
**4-Chlorphtalazin**  $C_8H_5N_2Cl$  1836. 1837.  
**4-Methoxyphtalazin**  $C_8H_7ON_2$  1837.  
**1, 4-Methylchlorphtalazin**  $C_9H_7N_2Cl$   
 1838.  
**1, 4-Methyläthoxyphtalazin**  $C_{11}H_{12}ON_2$   
 1838.  
**1, 4-Benzylchlorphtalazin**  $C_{13}H_{11}N_2Cl$   
 1839.  
**Phtalazon**  $C_8H_8ON_2$  1836. 1840.  
**1-Methylphtalazon**  $C_9H_8ON_2$  1837.  
**3-Methylphtalazon**  $C_9H_8ON_2$  1836.  
**1, 3-Methyläthylphtalazon**  $C_{11}H_{12}ON_2$   
 1837.  
**1-Benzylphtalazon**  $C_{13}H_{12}ON_2$  1839.  
**(3)-Phenyl-1-benzylphtalazon**  $C_{21}H_{18}ON_2$   
 1947.  
**3-Phenylphtalazon-1-carbonsäure**  
 $C_{15}H_{10}O_3N_2$  1343.  
**Opiazon (Dimethoxyphtalazon)**  
 $C_{10}H_{10}O_4N_2 + H_2O$  1939.  
**Acetylopiazon**  $C_{12}H_{12}O_4N_2$  1939.  
**Methylopiazon**  $C_{11}H_{12}O_4N_2$  1939.  
**Chloropiazon**  $C_{10}H_8O_4N_2Cl$  1939.  
**Dichlordihydroopiazon**  $C_{10}H_{10}O_4N_2Cl_2$   
 1939.  
**Octohydronaphtyridin**  $C_8H_{14}N_2$  1825.

L. Chinazoline.  
(Phenmiazine.)

- Diamidochinazolin**  $C_8H_6N_4$  1846.  
**Dithiochinazolin**  $C_8H_6N_2S_2$  1846.  
**Phendimethylmiazin**  $C_{10}H_{10}N_2$  1868.  
 1869.  
**Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -äthylmiazin**  $C_{11}H_{12}N_2$   
 1869.  
**Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -propylmiazin**  $C_{13}H_{14}N_2$   
 1869.  
**Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -isopropylmiazin**  
 $C_{15}H_{16}N_2$  1869.  
**Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenylmiazin**  $C_{15}H_{12}N_2$   
 1869.  
**Phen- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -benzylmiazin**  $C_{16}H_{14}N_2$   
 1870.  
**Phendimethylbenzylidenmiazin**  
 $C_{17}H_{14}N_2$  1870.  
**Dihydrochinazoline.**

- Phenmethylidihydromiazin**  $C_9H_{10}N_2$   
 1867.  
**3-(n)-Allyldihydrochinazolin**  $C_{11}H_{12}N_2$   
 1865.  
**3-(n)-p-Chlorphenyldihydrochinazolin**  
 $C_{14}H_{11}N_2Cl$  1862. 1863.  
**3-(n)-p-Chlorphenyl-4-Ketodihydrochin-**  
**azolin**  $C_{14}H_9ON_2Cl$  1863.  
**3-(n)-p-Bromphenyldihydrochinazolin**  
 $C_{14}H_{11}N_2Br$  1863.  
**3-(n)-p-Bromphenyl-4-Ketodihydrochin-**  
**azolin**  $C_{14}H_9ON_2Br$  1864.  
**3-(n)-m-Amidophenyldihydrochinazolin**  
 $C_{14}H_{13}N_2$  1864. 1865.  
**Benzoyl-3-(n)-m-Amidophenyldihydro-**  
**chinazolin**  $C_{21}H_{17}ON_2$  1865.  
**m-Methylamidophenyldihydrochinazo-**  
**linjodmethylat**  $C_{15}H_{15}N_2J$  1865.  
**3-(n)-p-Phenetyldihydrochinazolin**  
 $C_{16}H_{14}ON_2$  1864.  
**2-Methyl-3-(n)-phenyldihydrochinazolin**  
 $C_{15}H_{14}N_2$  1845.  
**Methyl-p-bromphenyldihydrochinazolin**  
 $C_{15}H_{13}N_2Br$  1845.  
**Methyl-p-tolyldihydrochinazolin**  
 $C_{15}H_{15}N_2$  1845.  
**Tetrahydrochinazoline.**  
**Tetrahydrochinazolin**  $C_8H_{10}N_2$  1852.  
**Ketotetrahydrochinazolin**  $C_8H_8ON_2$   
 1852.  
**Thiotetrahydrochinazolin**  $C_8H_8N_2S$   
 1852.  
**Phentetrahydrodimethylmiazin**  
 $C_{10}H_{14}N_2$  1869.  
**Diacetyltetrahydrodimethylphenmiazin**  
 $C_{14}H_{18}O_2N_2$  1869.  
**Dibenzoyltetrahydrodimethylphenmi-**  
**azin**  $C_{24}H_{22}O_2N_2$  1869.  
**Aethyldiketotetrahydrochinazolin**  
 $C_{10}H_{10}O_2N_2$  1852.  
**Aethylthiotetrahydrochinazolin**  
 $C_{10}H_{12}N_2S$  1852.  
**Allyltetrahydrochinazolin**  $C_{11}H_{14}N_2$   
 1865.  
**Phenyltetrahydrochinazolin**  $C_{14}H_{14}N_2$   
 1853.  
**3-(n)-Phenyltetrahydrochinazolin**  
 $C_{14}H_{14}N_2$  1864.  
**m-Amidophenyltetrahydrochinazolin**  
 $C_{14}H_{13}N_2$  1865.  
**Phenylketotetrahydrochinazolin**  
 $C_{14}H_{12}ON_2$  1853.  
**Phenyldiketotetrahydrochinazolin**  
 $C_{14}H_{10}O_2N_2$  1853.  
**Phenylthiotetrahydrochinazolin**  
 $C_{14}H_{12}N_2S$  1853.  
**p-Chlorphenylthiotetrahydrochinazolin**  
 $C_{14}H_{11}N_2ClS$  1854.

p-Bromphenylketotetrahydrochinazolin  $C_{14}H_{11}ON_2Br$  1854.  
 p-Bromphenylthiotetrahydrochinazolin  $C_{14}H_{11}N_2BrS$  1854.  
 3-(n)-p-Phenyltetrahydrochinazolin  $C_{16}H_{12}ON_2$  1864.  
 Phenylketotetrahydrochinazolin  $C_{16}H_{16}O_2N_2$  1854.  
 Phenylthiotetrahydrochinazolin  $C_{16}H_{16}ON_2S$  1854.  
 1-Methyl-3-phenylthiotetrahydrochinazolin  $C_{18}H_{14}N_2S$  1853.  
 p-Tolylketotetrahydrochinazolin  $C_{15}H_{14}ON_2$  1853. 1854.  
 p-Tolylthiotetrahydrochinazolin  $C_{15}H_{14}N_2S$  1854.  
 $\alpha$ -Naphtyltetrahydrochinazolin  $C_{18}H_{16}N_2$  1854.  
 $\alpha$ -Naphtylthiotetrahydrochinazolin  $C_{18}H_{14}N_2S$  1854.  
 $\beta$ -Naphtyltetrahydrochinazolin  $C_{18}H_{16}N_2$  1855.  
 $\beta$ -Naphtylthiotetrahydrochinazolin  $C_{18}H_{14}N_2S$  1855.

## M. Chinoxaline.

Diphenyltoluchinoxalin  $C_{21}H_{16}N_2$  1893.  
 Diphenyldihydrotoluchinoxalin  $C_{21}H_{18}N_2$  1893.  
 n-Methyldiphenyltoluidihydrochinoxalin  $C_{23}H_{20}N_2$  1893.  
 n-Aethyldiphenyldihydrotoluchinoxalin  $C_{23}H_{22}N_2$  1893.  
 Diphenylnaphtochinoxalin  $C_{24}H_{20}N_2$  1893.  
 Diphenyldihydronaphtochinoxalin  $C_{24}H_{22}N_2$  1893.

## N. Phenazingruppe.

Dihydrodinitrophenazin  $C_{12}H_8O_4N_4$  1894.  
 N-Methyldinitrodihydrophenazin  $C_{13}H_{10}O_4N_4$  1894.  
 N-Aethyldinitrodihydrophenazin  $C_{14}H_{12}O_4N_4$  1894.  
 Thymochinphenazin  $C_{16}H_{14}O_4N_2$  1502.  
 Thymochinmethylphenazin  $C_{17}H_{16}O_4N_2$  1502.  
 $\alpha$ - $\beta$ -Naphtophenazin  $C_{16}H_{10}N_2$  1147.  
 $\beta$ -Oxynaphtophenazin  $C_{16}H_{10}ON_2$  1895.  
 Acetyl- $\beta$ -oxynaphtophenazin  $C_{18}H_{12}O_2N_2$  1895.  
 $\beta$ -Oxynaphtophenazinmethyläther  $C_{17}H_{12}ON_2$  1895. 1896.  
 Naphtophenazinoxyd  $C_{16}H_{10}ON_2$  1895. 1896.

Anilinderivat des Naphtophenazin-oxyds  $C_{22}H_{17}ON_2$  1896.  
 o-Phenyldiaminderivat des Naphtophenazin-oxyds  $C_{22}H_{16}ON_4$  1896.  
 N-Methylnaphtophenazoniumhydroxyd  $C_{17}H_{14}ON_2$  1898.  
 Methylnaphtophenazoniumjodid  $C_{17}H_{13}N_2J$  1898.  
 N-Aethylnaphtophenazoniumhydroxyd  $C_{18}H_{16}ON_2$  1898. 1899.  
 N-Aethylnaphtophenazoniumjodid  $C_{18}H_{15}N_2J$  1898.  
 N-Phenyldihydrodinitrophenazin  $C_{18}H_{12}O_4N_4$  1894.  
 N-Benzylidihydrodinitrophenazin  $C_{19}H_{14}O_4N_4$  1894.  
 $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazin  $C_{20}H_{12}N_2$  1897.  
 $\alpha$ - $\beta$ ,  $\beta$ - $\beta$ -Naphtazinjodmethylat  $C_{21}H_{15}N_2J$  1897.  
 sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin  $C_{20}H_{12}N_2$  1897.  
 sym.  $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazinjodmethylat  $C_{21}H_{15}N_2J$  1897.  
 as- $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazin  $C_{20}H_{12}N_2$  1896. 1897.  
 as- $\alpha$ - $\beta$ -Naphtazinjodmethylat  $C_{21}H_{15}N_2J$  1897.  
 Phenanthramidobutylphenazin  $C_{24}H_{21}N_3$  1190.  
 Benzilnitrobutylphenazin  $C_{24}H_{21}O_2N_3$  1191.  
 Benzilamidobutylphenazin  $C_{24}H_{23}N_3$  1190.  
 Phenanthronitrobutylphenazin  $C_{24}H_{19}O_2N_3$  1191.  
 Methylphenazoncarbonsäure  $C_{14}H_{10}O_2N_2$  1841.  
 Aposafuranin  $C_{18}H_{14}N_2Cl$  1899.  
 Indulin  $C_{18}H_{18}N_2$  1900.  
 Indulin  $C_{24}H_{16}N_2$  1902.  
 Iso-p-tolylosindulin  $C_{22}H_{21}N_3$  1901.  
 Chinon-m-homofluorinden  $C_{18}H_{10}O_2N_4$  1502.  
 Naphtyloth  $C_{22}H_{16}N_4$  1899.  
 Magdalaroth  $C_{20}H_{16}N_4$  1899. 1902.  
 Naphtindon  $C_{30}H_{18}O_2N_2$  aus Magdalaroth 1899.  
 Naphtindon  $C_{30}H_{18}ON_2$  aus Magdalaroth 1899.

## Anhang: Tolazon; Phenanthroline.

Tolazon (Ditolylenazon)  $C_{14}H_{12}N_2$  1840.  
 Diamidotolazon  $C_{14}H_{14}N_4$  1840. 1841.  
 Dibenzylidendiamidotolazon  $C_{28}H_{22}N_4$  1841.  
 Tolazondioxyd  $C_{14}H_{12}O_2N_2$  1840.  
 $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethylphenanthrolin  $C_{14}H_{12}N_2$  1796. 1797.  
 Benzo-p-phenanthrolin  $C_{16}H_{10}N_2$  1785.

## O. Triazolgruppe.

- 1, 2, 3-Triazol  $C_3H_3N_3$  1733.  
 1, 2, 3-Benzoyltriazol  $C_8H_7ON_3$  1733.  
 Amidomethyltriazol  $C_5H_8N_4$  1732.  
 Hydrazomethyltriazol  $C_8H_{10}N_6$  1732.  
 Azomethyltriazol  $C_5H_8N_6$  1732.  
 1-Phenyl-1, 2, 4-triazol  $C_8H_7N_3$  1955.  
 Phenyl oxytriazol  $C_8H_7ON_3$  1955.  
 1-Phenyl-3-oxy-1, 2, 4-triazol  $C_8H_7ON_3$  1729. 1730.  
 Phenylacetyl methyltriazol  $C_{11}H_{11}ON_3$  1728.  
 Phenylacetyl methyltriazoloxim  $C_{11}H_{12}ON_4$  1728.  
 Phenylacetyl methyltriazolhydrazon  $C_{17}H_{17}N_5$  1728.  
 Phenylmethylbenzoyltriazol  $C_{16}H_{15}ON_3$  1729.  
 Phenylamidomethylsotriazol  $C_{10}H_{10}ON_4$  1728.  
 1, 2, 3-Triazol-4, 5-dicarbonssäure  $C_4H_2O_4N_3$  1732.  
 Phenyltriazoldicarbonssäure  $C_{10}H_7O_4N_3$  1921.  
 Phenyltriazoldicarbonssäuremethylester  $C_{12}H_{11}O_4N_3$  1921.  
 Diphenylsotriazolidindicarbonssäure  $C_{16}H_{15}O_4N_6$  1123.  
 Triazolbase  $C_8H_{13}N_4S$  aus Hydrazin-dicarbonthioallylamid 1735.  
 Nitrosoderivat  $C_8H_{11}ON_3S$  der Triazolbase  $C_8H_{12}N_4S$  1735.  
 Methylderivat  $C_9H_{14}N_4S$  der Triazolbase  $C_8H_{12}N_4S$  1735.  
 Triazolbase  $C_{14}H_{12}N_4S$  aus Hydrazin-dicarbonthiodiphenylamid 1735.

## Anhang.

- Diphenylacitetrahydrotriazin  $C_{15}H_{13}ON_3$  1730. 1955.  
 Diphenylchlorkyanidin  $C_{15}H_{10}N_3Cl$  1903.  
 Diphenylamidokyanidin  $C_{15}H_{12}N_4$  1903.  
 Diphenylanilidokyanidin  $C_{21}H_{16}N_4$  1903.  
 Diphenylphenylhydrazokyanidin  $C_{21}H_{17}N_5$  1903.  
 Amidoazimidobenzol  $C_8H_8N_4$  1922.  
 Acetylamidazoimidobenzol  $C_8H_8ON_4$  1923.  
 Amidoazokörper  $C_{12}H_8N_6$  aus Amidoazimidobenzol 1923.  
 Körper  $C_{12}H_{10}O_2N_6S$  aus Amidoazimidobenzol und Diazosulfanilsäure 1923.  
 o-Diamidoazimidobenzol  $C_8H_7N_6$  1923.  
 Körper  $C_{11}H_5O_3N_5$  aus o-Diamidoazimidobenzol und Krokonsäure 1923.  
 Diazimidobenzol  $C_6H_4N_6$  1923.

Nitroazimidobutylbenzol  $C_{10}H_{12}O_2N_4$  1191.

Nitrophenylazimidosalicylsäure  $C_{13}H_8O_5N_4$  1326.

## P. Dihydrotriazine.

- $\beta$ -Phenacetyl dihydrotriazin  $C_8H_9ON_3$  1857. 1858.  
 $\beta$ -Phenbenzoyldihydrotriazin  $C_{14}H_{11}ON_3$  1858.  
 $\beta$ -Phenmethyldihydrotriazin  $C_8H_9N_3$  1855.  
 $\beta$ -Phenäthyldihydrotriazin  $C_9H_{11}N_3$  1855.  
 $\beta$ -Phenphenyldihydrotriazin  $C_{18}H_{11}N_3$  1856.  
 $\beta$ -Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin  $C_{13}H_{10}N_3Cl$  1856.  
 $\beta$ -Phen-p-bromphenyldihydrotriazin  $C_{13}H_{10}N_3Br$  1857.  
 $\beta$ -Phen-p-anisyldihydrotriazin  $C_{14}H_{13}ON_3$  1857.  
 $\beta$ -Phen-p-phenetyldihydrotriazin  $C_{13}H_{13}ON_3$  1857.  
 $\beta$ -Phen-p-tolyldihydrotriazin  $C_{14}H_{13}N_3$  1856.  
 $\beta$ -Phenbenzyldihydrotriazin  $C_{14}H_{13}N_3$  1857.  
 Phentriazolphenylketon  $C_{14}H_9ON_3$  1728. 1729.

## Q. Tetrazol- und Tetrazin-derivate.

- Tetrazylhydrazin  $CH_2N_6$  1734.  
 Benzaltetrazylhydrazin  $C_8H_8N_6$  1734.  
 Tetrazylmethylpyrazolon  $C_5H_6ON_6$  1734.  
 Diazotetrazol  $CN_6$  1733. 1734.  
 Oxytetrazol  $CH_2ON_4$  1733.  
 Ditetrazol  $C_2H_2N_8$  1002.  
 Diphenyltetrazin  $C_{14}H_{10}N_4$  1905.  
 Diphenyldihydrotetrazin  $C_{14}H_{12}N_4$  1904. 1905.  
 Diacetyldiphenyldihydrotetrazin  $C_{18}H_{16}O_2N_4$  1905.  
 Isodiphenyldihydrotetrazin  $C_{14}H_{12}N_4$  1904.

## Alkaloide.

## Alkaloide in Aconitumarten.

- Aconitin  $C_{33}H_{45}O_{12}N$  1600. 1601. 1602. 1603. 1604.  
 Isaconitin  $C_{33}H_{45}O_{12}N$  1601. 1602. 1603.  
 Aconin  $C_{26}H_{41}O_{11}N$  1601. 1602.

**Atropin.**

- Dihydroxytropidin  $C_8H_{15}O_2N$  1606.  
 Pseudohyoscyamin  $C_{17}H_{23}O_3N$  1607.  
 Benzoyloscin  $C_{15}H_{17}O_3N$  1607.  
**Caffearin**  $C_{14}H_{16}O_4N_2$  1651.  
**Carpain**  $C_{14}H_{22}O_2N$  1608. 1609. 1610.  
 Carpainäthyljodid  $C_{16}H_{26}O_2N$  1609.  
 Nitrosocarpain  $C_{14}H_{24}N_2O_3$  1610.  
 Aethylcarpain  $C_{16}H_{26}O_2N$  1609. 1610.  
 Aethylcarpainäthylchlorid  $C_{18}H_{34}O_2NCl$  1610.  
 Aethylcarpainäthyljodid  $C_{18}H_{34}O_2N$  1610.

**Alkaloide der Chinارين.**

- Apochinen  $C_{19}H_{19}O_3N$  1628.  
 Chiteninäthyläther  $C_{21}H_{26}O_4N_2$  1624.  
 Benzoylchitenin  $C_{26}H_{30}O_5N_2$  1623. 1624.  
 Chitenol  $C_{18}H_{26}O_4N_2 + H_2O$  1624. 1625.  
 Pseudochinin  $C_{20}H_{24}O_2N_2$  1616. 1617. 1621. 1622.  
 Nichin  $C_{19}H_{24}O_2N_2$  1616. 1617. 1618. 1619. 1620. 1622.  
 Nitrosonichin  $C_{19}H_{23}O_3N_2$  1620.  
 Dijodäthylnichin  $C_{22}H_{24}O_4N_2J_2$  1620.  
 Isonichin  $C_{19}H_{24}O_2N_2$  1619.  
 Pseudonichin  $C_{19}H_{24}O_2N_2$  1617.  
 Benzoylcinchonin  $C_{28}H_{30}O_4N_2$  1631.  
 Dimethylcinchonin  $C_{21}H_{26}ON_2$  1630. 1631.  
 Homapocinchin  $C_{17}H_{15}ON$  1625. 1626. 1628.  
 Homapocinchensäure  $C_{16}H_{11}O_3N$  1627.  
 Aethylhomapocinchensäure  $C_{18}H_{15}O_3N$  1627. 1628.  
 Ketoäthylhomapocinchin  $C_{19}H_{17}O_2N$  1627. 1628.  
 Ketoäthylapocinchin  $C_{21}H_{21}O_2N$  1625. 1626. 1628.  
 Aethylapocinchensäure  $C_{20}H_{19}O_3N$  1625. 1628.  
 Aethylapocinchenoxyäurelacton  $C_{20}H_{17}O_3N$  1625. 1626. 1628.  
 Allocinchonin  $C_{19}H_{22}ON_2$  1632.  
 Pseudocinchonin  $C_{19}H_{22}ON_2$  1629. 1631. 1632.  
 Cinchonidin  $C_{19}H_{22}ON_2$ . Salze 1632. 1633. 1634.

**Alkaloide aus *Corydalis cava*.**

- Bulbocapnin  $C_{19}H_{19}O_4N$  1646.  
 Corycavin  $C_{22}H_{25}O_3N$  1646.  
 Corytuberin  $C_{16}H_{25}O_4N$  1646.  
**Cuprein.**  
 Aethylcuprein  $C_{21}H_{26}O_4N_2$  1623.  
 Propylcuprein  $C_{22}H_{28}O_4N_2$  1623.  
**Derivate des Ecgonins.**  
 Anhydroecgoninäthylesterchlormethylat  $C_{12}H_{20}O_2NCl$  1636.  
 Anhydroecgoninäthylesterjodmethylat  $C_{12}H_{20}O_2NJ$  1635. 1636.

- R-Ecgoninäthylester  $C_{11}H_{19}O_3N$  1641.  
 R-Ecgoninäthylesterjodmethylat  $C_{12}H_{22}O_3NJ$  1644.  
 Säure  $C_8H_9O_2$  aus R-Ecgoninäthylesterjodmethylat 1644.  
 R-Ecgoninamid  $C_9H_{16}O_2N_2$  1641.  
 R-Ecgoninamidjodmethylat  $C_{10}H_{19}O_2NJ + H_2O$  1641.  
 Acetyl-R-Ecgoninnitril  $C_{11}H_{15}O_2N_2$  1642.  
 Benzoyl-R-Ecgoninnitril  $C_{16}H_{18}O_2N_2$  1642.  
 Nor-R-Ecgonin  $C_9H_{15}O_3N$  1643. 1645.  
 Nor-R-Ecgoninmethylester  $C_9H_{13}O_3N$  1643.  
 Nor-R-Ecgoninäthylester  $C_{10}H_{17}O_3N$  1643.  
 Nitroso-Nor-R-Ecgoninäthylester  $C_{10}H_{15}O_3N_2$  1643.  
 Benzoyl-Nor-R-Ecgonin  $C_{15}H_{17}O_4N$  1644.  
 Benzoyl-Nor-R-Ecgoninäthylester  $C_{17}H_{21}O_4N$  1644.  
 Nitrosobenzoyl-Nor-L-Ecgoninäthylester  $C_{17}H_{25}O_5N_2$  1643.  
 L-Ecgoninamid  $C_9H_{16}O_2N_2$  1640.  
 L-Ecgoninamidjodmethylat  $C_{10}H_{19}O_2NJ$  1640.  
 L-Ecgoninnitril  $C_9H_{14}ON_2$  1641.  
 Benzoyl-L-Ecgoninnitril  $C_{16}H_{18}O_2N_2$  1641.  
 Nor-L-Ecgonin  $C_9H_{15}O_3N$  1642.  
 Eserin  $C_{11}H_{21}O_4N_2$  1648. 1649.  
 Ecsemin  $C_9H_{15}ON$  1651. 1652.  
 Geissospermin  $C_{22}H_{25}O_4N_2$  1659.  
 Körper  $C_6H_5O_7N_2$  aus Geissospermin 1659. 1660.  
 Gelsemin  $C_{22}H_{26}O_3N_2$  1649. 1650. 1651.  
 Gelseminjodmethylat  $C_{22}H_{26}O_3N_2J + 2H_2O$  1650.  
 Säure  $C_{17}H_{25}O_3N_2$  aus Gelsemin 1651.  
 Gelseminin  $C_{17}H_{17}O_4N_2$  1650.  
 Gnoscopin  $C_{22}H_{25}O_7N$  1659.  
**Alkaloide der Granatwurzelrinde.**  
 Pseudopelletierinoxim  $C_9H_{16}ON_2$  1811. 1812.  
 Körper  $C_9H_{15}O_2NBr$  aus Pelletierin und Brom 1812.  
 Reductionsproduct des Pseudopelletierins  $C_9H_{17}ON$  1812.  
 Spaltungsproduct des Pseudopelletierins  $C_9H_{15}O$  1812. 1813.  
 Granatolin  $C_9H_{17}ON$  1813.  
 Benzoylgranatolin  $C_{16}H_{21}O_2N$  1813.  
 Granatenin  $C_9H_{15}N$  1813.  
 Granatyljodid  $C_9H_{15}NJ$  1813.  
 Granatal  $C_9H_{12}O$  1813.  
 Methylgranatenin  $C_{10}H_{17}N$  1813.  
 Granatanin  $C_9H_{17}N$  1813.

Norgranatanin  $C_8H_{15}N$  1813.

### Hydrastin.

Hydrastinbenzylhydroxyd  $C_{22}H_{25}O_7N$  1410.

Hydrastinbenzyljodid  $C_{22}H_{25}O_6NJ$  1409.

Acetohydrastin  $C_{22}H_{23}O_7N$  1409.

Methylhydrastinoxim  $C_{22}H_{24}O_6N_2$  1409.

Methylhydrastamid  $C_{22}H_{25}O_6N_2$  1409.

Methylhydrastimid  $C_{22}H_{24}O_5N_2$  1409.

Benzylhydrastin  $C_{22}H_{27}O_6N$  1410.

Benzylhydrastamid  $C_{22}H_{30}O_6N_2$  1410.

Benzylhydrastimid  $C_{22}H_{28}O_5N_2$  1410.

Benzylhydrastein  $C_{22}H_{25}O_7N$  1410.

Benzylhydrasteinoximanhydrid

$C_{22}H_{25}O_6N_2$  1410.

Hygrinoxim  $C_8H_{16}ON_2$  1647.

Methylhygrinoxim  $C_8H_{16}ON_2$  1647.

Lupanin  $C_{15}H_{24}ON_2$  1653.

### Nicotin.

Acetylnicotin  $C_{14}H_{20}O_2N_2$  1774. 1775.

Benzoylnicotin  $C_{17}H_{18}ON_2$  1775.

Base  $C_{11}H_{22}N_2$  aus Nicotin 1773.

Hexahydronicotin  $C_{10}H_{20}N_2$  1771. 1772. 1773. 1774.

Mononitrosohexahydronicotin

$C_{10}H_{18}ON_2$  1774.

Dinitrosohexahydronicotin  $C_{10}H_{16}O_2N_4$  +  $\frac{1}{2}H_2O$  1771.

Diphenylsulfonhexahydronicotin

$C_{22}H_{26}O_4N_2S_2$  1771.

Octohydronicotin  $C_{10}H_{22}N_2$  1773.

Dibenzolsulfonoctohydronicotin

$C_{22}H_{30}O_4N_2S_2$  1773.

Dinitrosooctohydronicotin  $C_{10}H_{20}O_2N_4$  1773.

Cotinin  $C_{16}H_{12}ON_2$  1767. 1768. 1769. 1772.

Monobromcotinin  $C_{16}H_{11}ON_2Br$  1769.

Dibromcotinin  $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$  1767. 1768.

Dibromcotininperbromid  $C_{16}H_{11}ON_2Br_3$  1767. 1768.

Körper  $C_7H_7ON$  aus Dibromcotinin 1769.

Hexahydrocotinin  $C_{10}H_{18}ON_2$  1772.

Apocotin  $C_9H_8O_3N$  1769.

Ticonin  $C_{10}H_{10}O_2N_2$  1767.

Monobromticonin  $C_{10}H_9O_2N_2Br$  1770. 1771.

Dibromticonin  $C_{10}H_8O_2N_2Br_2$  1767. 1770.

Ptomaïn  $C_9H_9O_4N$  1652.

### Opiumalkaloide.

Apomorphin  $C_{17}H_{17}O_2N$  1657.

Codein  $C_{18}H_{21}O_3N$  1655. 1656. 1657.

Chlorocodid  $C_{18}H_{20}O_2NCl$  1657.

Sulfocodid  $C_{18}H_{21}O_3NS + 5H_2O$  1657. 1658.

Apocodein  $C_{18}H_{19}O_3N$  1657.

Pseudocodein  $C_{18}H_{21}O_3N$  1658.

Protopin  $C_{20}H_{17}O_3N$  1614. 1615.

S-Protopin  $C_{20}H_{17}O_3N$  1613. 1614.

Narceïn  $C_{23}H_{27}O_6N + 3H_2O$  1411. 1412.

Narceïnnoxim  $C_{23}H_{25}O_6N_2$  1412.

Narceïnnoximanhydrid  $C_{23}H_{25}O_7N_2$  1412.

Narceïnäthylester  $C_{25}H_{31}O_6N$  1412.

Narceïnmethylester  $C_{24}H_{29}O_6N$  1412.

Narceïnphenylhydrazonanhydrid

$C_{29}H_{31}O_6N_2$  1412.

Narceonsäure  $C_{21}H_{29}O_6$  1412.

Alkaloide der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*.

Sanguinarin  $C_{20}H_{15}O_4N + H_2O$  1612. 1613.

Chelerythrin  $C_{21}H_{17}O_4N + C_2H_6O$  1611. 1612. 1614. 1615.

$\gamma$ -Homochelidonin  $C_{21}H_{21}O_5N$  1613. 1615.

$\gamma$ -Homochelidoninmethyljodid

$C_{22}H_{24}O_5NJ$  1613.

### Derivate des Sparteïns.

Dehydrosparteïn  $C_{15}H_{24}N_2$  1660.

Base  $C_{15}H_{26}ON_2$  aus Sparteïn 1660.

Base  $C_{15}H_{24}O_2N_2$  aus Oxysparteïn 1660.

### Derivate des Strychnins.

Körper  $C_{10}H_9O_4N_3$  aus Strychnin 1662.

Säure  $C_{10}H_9O_5N_3$  aus Strychnin 1662.

Stachydrin  $C_7H_{15}O_2N$  1660. 1661. 1662.

Xanthalin  $C_{37}H_{36}N_6O_2$  1659.

Hydroxanthalin  $C_{37}H_{38}O_6N_6$  1659.

Veratrin (Cevadin)  $C_{32}H_{48}O_9N$  1664.

## Glycoside, Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

### A. Glycoside.

Anemonin  $C_{15}H_{12}O_6$  1570.

Cephalanthin  $C_{16}H_{18}O_6$  1580.

Rubiadinglucosid  $C_{21}H_{20}O_9$  1591.

Datiscin  $C_{21}H_{24}O_{11}$  1572. 1573.

Datiscetin  $C_{15}H_{12}O_6$  1573.

Körper  $C_{18}H_{16}O_6$  aus Datiscetin 1573.

Chionanthin  $C_{22}H_{26}O_{10}$  1571.

Iridin  $C_{24}H_{26}O_{13}$  1574. 1575.

Irigenin  $C_{18}H_{16}O_6$  1574. 1575. 1576.

Acetylirigenin  $C_{20}H_{18}O_9$  1574.

Diacetylirigenin  $C_{22}H_{20}O_{10}$  1574.

Dibenzoylirigenin  $C_{32}H_{24}O_{10}$  1574.

### Derivate des Digitonins.

Säure  $C_9H_{14}O_4$  aus Digitalsäure 1573.



Digitosäure  $C_{19}H_{20}O_8$  1573.  
 Hydrodigitosäure  $C_{18}H_{22}O_8$  1573.  
 Desoxydigitogensäure  $C_{14}H_{22}O_8$  1573.  
 Cerberin  $C_{27}H_{40}O_9$  1571.  
 Cerberetin  $C_{19}H_{26}O_4$  1571.  
 Glycosid  $C_{30}H_{52}O_{14}$  1570.  
 Bryonin  $C_{24}H_{34}O_5$  1571.  
 Bryoresin  $C_{27}H_{34}O_{18}$  1571.  
 Bryogenin  $C_{28}H_{40}O_4$  1571.  
 Ipomoelin  $C_{78}H_{122}O_{28}$  1574.  
 Ipomeinsäure  $C_{34}H_{52}O_{18}$  1574.  
 Ipomeolsäure  $C_{16}H_{32}O_8$  1574.

#### B. Bitterstoffe und indifferente Stoffe.

##### Derivate des Cantharidins.

Dibromcantharidazon  $C_{16}H_{16}O_2N_2Br_2$  1579.  
 Nitrocantharidazon  $C_{16}H_{17}O_2N_3$  1579.  
 Dinitrocantharidazon  $C_{16}H_{16}O_7N_4$  1579.  
 Körper  $C_{10}H_{14}O_3$  aus Cantharidin 1579.  
 Körper  $C_{11}H_{14}O_3N$  aus Cantharidin und Aethylendiamin 1580.  
 Körper  $C_{12}H_{20}O_4N_2$  aus Cantharidin und Aethylendiamin 1580.  
 Base  $C_{15}H_{18}O_2N_2$  aus Cantharidin und Aethylendiamin 1580.  
 Körper  $C_{10}H_{11}O_4N$  aus Cantharidinimid 1580.

##### Bestandtheile der Cotorinde.

Cotochin  $C_8H_8O_4$  1581.  
 Diacetylcohydrochinon  $C_{15}H_{14}O_6$  1581.  
 Cotohydrochinon  $C_8H_{10}O_4$  1581.  
 Cotochinhydrone  $C_8H_{16}O_8$  1581.  
 Bromhydrocoton  $C_8H_{11}O_3Br$  1581.  
 Dibromhydrocoton  $C_8H_{10}O_3Br_2$  1581.  
 Paracotoin  $C_{12}H_8O_4$  1582.  
 Körper  $C_{24}H_{22}O_3N_4$  aus Paracotoin und Phenylhydrazin 1582.  
 Bromparacotoin  $C_{12}H_7O_4Br$  1582. 1583.  
 Dinitroparacotoin  $C_{12}H_6O_8N_2$  1582.  
 Paracotoinanilid  $C_{24}H_{22}O_4N_2$  1582.  
 Dimethylparacotoin  $C_{14}H_{18}O_4$  1582.  
 Colaroth  $C_{14}H_{18}O_6$  989.

##### Derivate des Santonins.

Santoninoxim  $C_{13}H_{16}O_3N + H_2O$  1364. 1366.  
 Acetylsantoninoxim  $C_{17}H_{21}O_4N$  1366.  
 Benzoylsantoninoxim  $C_{25}H_{22}O_4N$  1366.  
 Santoninhydraxon  $C_{21}H_{24}O_2N_2$  1365.  
 Körper  $C_{24}H_{26}O_2$  aus Santonin 1373.  
 Desmotroposantonin  $C_{15}H_{18}O_3$  1368. 1369. 1371.  
 Acetyldesmotroposantonin  $C_{17}H_{20}O_4$  1371.  
 Isodesmotroposantonin  $C_{15}H_{18}O_3$  1369. 1371. 1372.

Isosantonige Säure  $C_{15}H_{20}O_3$  1369. 1372.  
 Desmotroposantonige Säure  $C_{15}H_{20}O_3$  1368. 1371.  
 Methylester der desmotroposantonigen Säuren  $C_{16}H_{22}O_3$  1369.  
 Methyl-desmotroposantonige Säure  $C_{16}H_{22}O_3$  1369.  
 Methyl-desmotroposantonigsaures Methyl  $C_{17}H_{24}O_3$  1369.  
 Isodesmotroposantonige Säure  $C_{15}H_{20}O_3$  1369. 1372.  
 Desmotroposantoninsäure  $C_{15}H_{20}O_3$  1368. 1371. 1372.  
 Isodesmotroposantoninsäure  $C_{15}H_{20}O_3$  1369. 1372.  
 Dehydrophotosantonsäuren  $C_{15}H_{20}O_4$  1369.  
 Körper  $C_8H_{14}O$  aus Santonsäure 1371.  
 Säure  $C_{10}H_{16}O_8$  aus Santonsäure 1371.  
 Säure  $C_{10}H_{14}O_8$  aus Santonsäure 1370.  
 $\alpha$ -Säure  $C_{13}H_{18}O_8$  aus Santonsäure 1370.  
 Monoanhydrid der  $\alpha$ -Säure aus Santonsäure  $C_{13}H_{16}O_7$  1370.  
 Dianhydrid der  $\alpha$ -Säure aus Santonsäure  $C_{13}H_{14}O_6$  1370.  
 $\beta$ -Säure  $C_{13}H_{16}O_8$  aus Santonsäure 1370.  
 Trichlorsubdihydrosantongenlacton  $C_{13}H_{15}O_2Cl_3$  1365.  
 Disantonige Säure  $C_{20}H_{20}O_6$  1368.  
 Biadhydrosantonsäure  $C_{20}H_{24}O_4$  1368.  
 Cacaoroth  $C_{17}H_{22}O_{10}$  989.  
 Sesamin  $C_{18}H_{18}O_5$  1585.  
 Scoparin  $C_{20}H_{20}O_{10}$  1584.  
 Acetylscoparin  $C_{22}H_{22}O_{11}$  1584.  
 Aethylscoparin  $C_{22}H_{24}O_{10}$  1584.  
 Vitin  $C_{20}H_{22}O_2$  1585.  
 Acetylvin  $C_{22}H_{24}O_3$  1586.  
 Urson  $C_{20}H_{18}O_3$  1585.  
 Benzophlobaphen  $C_{31}H_{30}O_{21}$  1260.

#### Anhang: Farbstoffe und Albuminate.

Farbstoff  $C_{11}H_8O_4$  1587.  
 Diacetylderivat  $C_{15}H_{12}O_6$  des Farbstoffes  $C_{11}H_8O_4$  1587.  
 Farbstoff  $C_{11}H_8O_3$  1587.  
 Triacetylderivat  $C_{17}H_{14}O_8$  des Farbstoffes  $C_{11}H_8O_3$  1587.  
 Reductionsproduct  $C_{11}H_{10}O_3$  des Farbstoffes  $C_{11}H_8O_3$  1587.  
 Rottlerin  $C_{11}H_{10}O_6$  1593. 1594. 1595.  
 Diacetylrottlerin  $C_{15}H_{14}O_8$  1595.  
 Säure  $C_{12}H_{10}O_6$  aus Rottlerin 1594. 1595. 1596.

Säure  $C_{17}H_{14}O_9$  aus Rottlerin 1594.  
 Säure  $C_{17}H_{16}O_9$  aus Rottlerin 1594.  
 Isorottlerin  $C_{18}H_{12}O_5$  1595. 1596.  
**Rubiadin**  $C_{15}H_{10}O_4$  1591.  
 Farbstoff  $C_{15}H_8O_6$  aus *Rubia sikkimensis* 1593.

**Körper**  $C_{15}H_{24}O_2$  aus Santalum Praesii 1590.  
 Chlorid  $C_{15}H_{28}OCl$  des Farbstoffes  $C_{15}H_{24}O_2$  1590.

#### Derivate des Chrysin.

Acetylchrysinmethylläther  $C_{18}H_{14}O_3$  1580.

Diacetylchrysin  $C_{18}H_{14}O_5$  1580.

**Sorghin**  $C_{45}H_{24}O_3N_2$  1597.

#### Albuminate.

Plasminsäure  $C_{15}H_{28}O_{30}N_6P_6$  1984.

Fleischsäure  $C_{20}H_{20}O_{10}N_2$  1985.

Thymin  $C_{28}H_{26}O_6N_2$  1985.

Fibroin  $C_{66}H_{94}O_{25}N_{18}$  1992. 1993.

$\delta$ -Achromoglobin  $C_{659}H_{792}O_{138}N_{165}S$  1981.

### Metallorganische Verbindungen.

Zinkisopropyl  $C_6H_7Zn$  1014.

Magnesiumdiphenyl  $C_{12}H_{10}Mg$  1014. 1969.

p-Quecksilberanilin  $C_{12}H_{12}N_2Hg$  1971.

p-Quecksilbermethylanilin  $C_{14}H_{16}N_2Hg$  1971.

p-Quecksilberäthylanilin  $C_{16}H_{20}N_2Hg$  1974.

p-Quecksilberdiäthylanilin  $C_{20}H_{28}N_2Hg$  1972.

p-Quecksilberdiphenylentetramethylquecksilberdiammoniumchlorid  $C_{16}H_{20}N_2Cl_2Hg_2$  1970.

p-Quecksilberdiphenylentetramethylquecksilberdiammoniumoxydhydrat  $C_{16}H_{28}O_2N_2Hg_2$  1970.

p-Quecksilberdiphenylentetramethylquecksilberdiammoniumacetat  $C_{26}H_{40}O_4N_2Hg_2$  1969.

p-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumchlorid  $C_{16}H_{20}N_2Cl_2Hg_2$  1973.

p-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumoxydhydrat  $C_{16}H_{28}O_2N_2Hg_2$  1973.

p-Quecksilberdiphenylendiäthylquecksilberdiammoniumacetat  $C_{26}H_{40}O_4N_2Hg_2$  1973.

p-Quecksilberdiphenylenhexamethyldiammoniumchlorid  $C_{18}H_{26}N_2Cl_2Hg$  1970.

p-Quecksilberdiphenylenhexamethyldiammoniumjodid  $C_{18}H_{26}N_2J_2Hg$  1970.

p-Quecksilberdiphenylenhexamethyldiammoniumoxydhydrat  $C_{18}H_{28}O_2N_2Hg$  1970.

p-Quecksilberdiphenylendimethyläthyl-diammoniumchlorid  $C_{20}H_{30}N_2Cl_2Hg$  1973.

p-Quecksilberdiphenylendimethyläthyl-diammoniumjodid  $C_{20}H_{30}N_2J_2Hg$  1973.

p-Quecksilberdiphenylentetraäthylquecksilberdiammoniumchlorid  $C_{20}H_{28}N_2Cl_2Hg_2$  1972.

p-Quecksilberdiphenylentetraäthylquecksilberdiammoniumoxydhydrat  $C_{20}H_{30}O_2N_2Hg_2$  1972.

p-Quecksilberdiphenylentetraäthylquecksilberdiammoniumacetat  $C_{24}H_{24}O_4N_2Hg_2$  1971.

p-Quecksilberdiphenylentetraäthyl-dimethyldiammoniumchlorid  $C_{22}H_{24}N_2Cl_2Hg$  1972.

p-Quecksilberdiphenylentetraäthyl-dimethyldiammoniumjodid  $C_{22}H_{24}N_2J_2Hg$  1972.

p-Quecksilberdiphenylentetraäthyl-dimethyldiammoniumoxydhydrat  $C_{22}H_{30}O_2N_2Hg$  1972.

Körper  $C_{14}H_{10}O_2Cl_2Al_2$  aus Benzoylchlorid 1975.

Körper  $C_{26}H_{20}O_4Cl_2Al_2$  aus Phenylbenzoat 1974.

Körper  $C_{34}H_{24}O_4Cl_2Al_2$  aus Benzoylnaphtol 1974.

Körper  $C_{34}H_{24}O_2Cl_2Al_2$  aus  $\beta$ -Naphtol 1975.

Körper  $C_{28}H_{28}O_2Cl_2Al_2$  aus Diphenyl 1975.

Körper  $C_{40}H_{28}O_8Cl_2Al_2$  aus Resorcin-dibenzoat 1974.

Körper  $C_{30}H_{14}O_2Cl_2Al_2$  aus Reten 1975.



Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

# Ausgewählte Methoden der Analytischen Chemie

von Prof. Dr. A. Classen,

Gehelmer Regierungsrath, Director der Laboratorien für anorganische Chemie und Elektrochemie der Königl. technischen Hochschule zu Aachen.

Erster Band. Unter Mitwirkung von

H. Cloeren,

Assistent am anorganischen Laboratorium zu Aachen.

Mit 78 Abbildungen u. einer Spectraltafel. gr. 8. Geb. in Lnwd. Preis 20 *M*.

## Die Naphthene

(Cyklische Polymethylene des Erdöls)

und ihre Stellung zu anderen hydrürten cyklischen Kohlenwasserstoffen

von Dr. R. A. Wischin,

Chemiker und Fabrikleiter der Naphthaproductions-Gesellschaft Gebrüder Nobel.

gr. 8. geh. Preis 5 *M*.

## Abgekürzte Multiplikations-Rechentafeln

für sämtliche Zahlen von 2 bis 1000.

Nebst einem Anhang: Enthaltend die Quadratzahlen von 1 bis 1000.

Entworfen und herausgegeben von

J. Ernst,

Kaiserlicher Cassen-Controleur a. D., Cassen- und Rechnungs-Revisor  
des Kreises Kreuznach.

kl. 4. Preis geh. 4 *M*, in Lnwd. geb. 5 *M*.

## Thermodynamik und Kinetik der Körper

von Prof. Dr. B. Weinstein.

Erster Band. Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie  
der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe. Mit eingedruckten  
Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 12 *M*.

## Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie

von Prof. Dr. A. Bernthsen,

Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen  
am Rhein, früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

Siebente Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit

Dr. Eduard Buchner,

Professor an der landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin.

8. Preis geh. 10 *M*, geb. 10,80 *M*.

## Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Von Prof. Dr. H. Erdmann

in Halle.

Zweite Auflage. Mit 287 Abbildungen, einer Rechentafel und 6 farbigen  
Tafeln. gr. 8. Preis geh. in Lnwd. 15 *M*, in Hefen 12 *M*.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

## Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie.

Zeitschrift für die gesammte Biochemie

unter Mitwirkung von Fachgenossen herausgegeben

von **Franz Hofmeister**,

o. Professor der physiologischen Chemie an der Universität Strassburg.

**Erster Band.** 1. bis 4. Heft. gr. 8. geh. Preis pro Band 15 *ℳ*.

---

## Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der „Phasenlehre“

von **Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom**,

Professor an der Universität Amsterdam.

**Erstes Heft. Die Phasenlehre. — Systeme aus einer Komponente.**

Mit 54 eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 5,50 *ℳ*.

---

## Chemische und medicinische Untersuchungen.

**Festschrift**

zur Feier des sechzigsten Geburtstages von

**Max Jaffe.**

Mit Beiträgen von

M. Askanazy, P. Baumgarten, M. Bernhardt, R. Cohn, Th. Cohn,  
W. Eliassow, A. Ellinger, J. Frohmann, P. Hilbert, Lassar-Cohn,  
D. Lawrow, E. v. Leyden, W. Lindemann, W. Lossen, H. Meyer,  
E. Neumann, H. Nothnagel, E. Salkowski, W. Scheele, L. Schreiber,  
A. Seelig, S. Stern, O. Weiss, R. Zander.

Mit einer Textabbildung und sieben Tafeln. gr. 8. geh. Preis 12 *ℳ*.

---

## Die Pflanzen-Alkaloide

von **Jul. Wilh. Brühl**,

Professor an der Universität Heidelberg

in Gemeinschaft mit

**Edvard Hjelt und Ossian Aschan**,

Professoren an der Universität Helsingfors.

Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. Geb. in Lnwd. Preis 14 *ℳ*.

---

## Die chemische Technologie der Brennstoffe.

Von **Dr. Ferdinand Fischer**,

Professor an der Universität in Göttingen.

**I. Chemischer Theil.** Mit 352 in den Text eingedruckten Abbildungen.  
gr. 8. geh. Preis 18 *ℳ*.

**II. Presskohlen, Kokerei, Wassergas, Mischgase, Generatorgas, Gas-  
feuerungen.** Mit 370 in den Text eingedruckten Abbildungen. gr. 8.  
geh. Preis 15 *ℳ*.











2

